ÜBER DIE

ELEKTROLYSE DES JODKALIUMS

UND ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON JOD AUF ALKALI.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE SEKTION)

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

KARL GYR

VON ZÜRICH.

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. **A. WERNER.**

ZÜRICH

DRUCK VON F. LOHBAUER

1902.

ÜBER DIE

ELEKTROLYSE DES JODKALIUMS

UND ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON JOD AUF ALKALI.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE SEKTION)

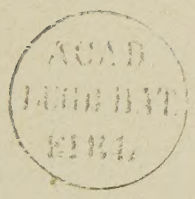
DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

KARL GYR

VON ZÜRICH.



BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. **A. WERNER.**

ZÜRICH

DRUCK VON F. LOHBAUER

1902.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0002

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1901 und im Wintersemester 1901/1902 im elektrochemischen Laboratorium der königl. sächsischen technischen Hochschule zu *Dresden* ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. **F. FÖRSTER,**

spreche ich auch an dieser Stelle für die Anregung und vielfache Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Teil werden lassen, meinen herzlichsten Dank aus.

Im Jahre 1898 veröffentlichte N. Lewin*) eine Arbeit über die Elektrolyse von Jodkalium. In derselben sind jedoch noch verschiedene Fragen offen geblieben, so dass ich es auf Anregung von Herrn Prof. Dr. F. *Förster* und auf Grund seiner Vorversuche unternahm, die Jodkaliumelektrolyse einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Wie bei der Alkalichloridelektrolyse zuverlässige Schlüsse über den Verlauf der Erscheinungen erst nach genauer Kenntniss der Art der Einwirkung von Chlor auf Alkali gezogen werden konnten, so war das gleiche auch hier zu erwarten. Es handelte sich deshalb zunächst darum, die chemische Einwirkung von Jod auf Alkali zu studieren, und die vorhandenen Methoden zur quantitativen Bestimmung von Hypojodit neben Jodat einer genauen Prüfung zu unterziehen.

---

*) N. Lewin Dissertation, Berlin 1898.

I. TEIL.

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON JOD AUF ALKALI.

Einleitung.

Die unterjodige Säure und deren Salze sind auch heute noch dem Chemiker sehr wenig bekannt. Über dieses Gebiet sind aber verschiedene ältere, zum Teil sehr interessante Arbeiten erschienen, deren Ergebnisse keinen Zweifel an der Existenz dieser Körper zulassen, obschon sie bis jetzt nicht isoliert worden sind. Es giebt aber dennoch Lehrbücher, welche diese ganze Körperklasse mit keinem Worte erwähnen, und andere die sie als rein hypothetisch darstellen. Da nun einige der älteren Arbeiten in Vergessenheit geraten zu sein scheinen, so habe ich versucht, im Folgenden über die mir bekannten Arbeiten, welche sich auf die unterjodige Säure und ihre Salze beziehen, eine kurze Übersicht zu geben.

Geleitet von dem Gedanken, dass Chlor, Brom und Jod analoge Verbindungen eingehen müssen, hat schon Köne [1]) im Jahre 1845 Versuche zur Darstellung von unterjodiger Säure und unterjodigsauren Salzen angestellt, die aber ergebnislos blieben.

Schönbein [2]), welcher im Jahre 1861 seine grundlegende Arbeit „Über das Verhalten des Chlors, Broms und Jods zum wässerigen Amoniak und den alkalischen Oxyden“ veröffentlichte, erbrachte zum ersten Male den Nachweis, dass durch Einwirkung von Jod auf Alkali nicht direkt Jodat entsteht, wie früher allgemein angenommen wurde, sondern dass bei der Jodatbildung intermediär Hypojodit entsteht. Schönbein untersuchte zuerst die Einwirkung von Chlorwasser und Bromwasser auf wässerige Ammoniaklösung, und ging dann ganz naturgemäss zum Studium

[1]) Köne P. A. 66, 302.
[2]) Schönbein J. Pr. 84, 385.

der Einwirkung von Jodwasser auf Ammoniak über. Er beobachtete, dass durch die Einwirkung von Ammoniak auf Jodwasser die Flüssigkeit entfärbt wurde, und nach „Saffran“ roch. Die so erhaltene Flüssigkeit bleichte Indigo, ebenso wie die durch Einwirkung von Chlor- oder Bromwasser auf Ammoniak erhaltenen Flüssigkeiten. Mit Jodkalium und Stärke versetzt, gaben diese Flüssigkeiten eine tiefblaue Färbung, ebenso wie mit Stärke allein. Wurde die Lösung sich selbst überlassen, so verlor sie die erwähnten Eigenschaften allmählig, und zwar in der Wärme erheblich schneller, wie in der Kälte; bei Siedehitze aber beinahe momentan. Durch Anwendung von Kali- oder Natronlauge an Stelle von Ammoniak wurden dieselben Resultate erhalten. Schönbein machte auch noch die wichtige Beobachtung, dass diese Lösungen durch Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werden. Das eben geschilderte Verhalten seiner Lösungen führte Schönbein zu dem wohlberechtigten Schlusse, dass dieselben Hypojodit enthalten müssten, welches in gleicher Weise entsteht wie Hypochlorit und Hypobromit. Die Bildung des Hypojodits würde, nach Analogie geschlossen, im Sinne nachstehender Gleichung erfolgen:

$$1)\quad J_2 + 2\,KOH = KJ + KOJ + H_2O$$

Die Abnahme der bleichenden Kraft seiner Lösungen führte Schönbein auf die Umwandlung des Hypojodits in Jodat zurück. Nach der Gleichung:

$$2)\quad 3\,KOJ = KJO_3 + 2\,KJ$$

Es wäre also in jedem Falle Hypojodit das Zwischenprodukt bei der Bildung von Jodat. Schönhein machte auch die Beobachtung, dass Hypojoditlösungen auf Zusatz von Jodkalium Jod ausscheiden, wofür er ebensowenig eine befriedigende Erklärung finden konnte, wie für die Blaufärbung durch Stärkezusatz allein, welche auch bei erheblichem Alkaliüberschuss bestehen blieb; denn in diesem Falle konnte seiner Ansicht nach kein freies Jod mehr in der Flüssigkeit vorhanden sein.

[1]) J. Pr. 86, 216.

Ein Jahr später haben Lenssen und Löwenthal [1]) unter dem Titel: „Zur Kenntnis der unterjodigen Säure“ eine sehr eingehende Arbeit veröffentlicht. Es wird darin nachgewiesen, dass eine alkalische Lösung von Jodtrichlorid Hypojodit enthält, dessen Existenz aber durch die Gegenwart von freiem Jod in der Lösung bedingt ist. Es sollen auf ein Aequivalent der unterjodigen Säure zwei Aequivalente freies Jod sich in der Lösung befinden. Wird ein Überschuss von Alkali zugefügt, oder entzieht man der Lösung das Jod durch Ausschütteln mit Chloroform etc., so zerfällt das Hypojodit in Jodat und Jodid, selbst Stärke kann diesen Zerfall bewirken. Der Umstand, dass bei Gegenwart einer gewissen Jodkaliummenge freies Jod mit einer nicht unbeträchtlichen Menge Alkali versetzt werden kann ohne seine Reaktionsfähigkeit auf Stärke einzubüssen, bewog die Verfasser, einige Versuche über das Verhalten des Jods zu Alkalien bei Gegenwart von Jodkalium und Stärke auszuführen, deren Resultate sie folgendermassen formulieren: „1. Durch Zusammenbringen von Jod und Alkali, werden beide allmählig zur Vereinigung gezwungen, infolgedessen wird das Hypojodit, welches ohne freies Jod nicht existieren kann, zur Zersetzung in Jodat und Jodid veranlasst. 2. Das Kali, indem es Jod bindet, erzeugt ebenfalls Jodkalium, welches wieder zersetzend auf Hypojodit einwirkt. Zugleich wirkt das Alkali auf die Stabilität der unterjodigen Säure, und es kann daher bei grossem Alkaliüberschusse das Hypojodit auch ohne Gegenwart von freiem Jod vorübergehend existieren. 3. Wärme erhöht die Affinität des Alkalis. 4. Jod veranlasst die Wiederholung der erwähnten Prozesse. 5. Setzt man irgend ein Reagens zu, welches den Gleichgewichtszustand stört, so wird dadurch die Bildung von Jodkalium und Kaliumjodat bedeutend beschleunigt. Der ganze Prozess charakterisiert sich also, als fortwährender Wechsel von Störung und Wiederherstellung eines Gleichgewichtszustandes“. Da Lenssen und Löwenthal der Ansicht sind, dass unterjodige Säure nur mit zwei Aequivalenten freien Jods existieren kann, so erteilen sie derselben die Formel: $(JO + J_2)$ oder J_3O. Die von diesen Forschern zuerst ausgesprochene Ansicht, dass die Einwirkung von Alkali auf Jod zu einem Gleichgewichtszustande führt, ist aber später

[1]) J. Pr. 86, 216.

wieder in Vergessenheit geraten, und in den neueren Arbeiten tritt diese Auffassung ganz zurück.

Lippmann [1]) fand, dass die unterjodige Säure im Status nascendi sich mit Stärke zu Jodhydrinen verbindet.

In neuerer Zeit sind diese Körper seltener untersucht worden, Berthelot [2]) hat beobachtet, dass beim Auflösen von Jod in Kalilauge zuerst Temperaturerniedrigung eintritt, und dass nach einer Minute die Temperatur wieder ansteigt, um nach 4 bis 5 Minuten ihr Maximum zu erreichen. Berthelot nimmt deshalb an, dass die im ersten Momente auftretende Wärmeabsorption durch Hypojoditbildung verursacht wird, welches aber nur wenig beständig ist und sich alsbald in Jodat verwandelt.

Lunge und Schoch [3]) fanden, dass wenn Jod mit $Ca(OH)_2$ und Wasser zusammengebracht wird, bei gewöhnlicher Temperatur neben Calciumjodat und Jodcalcium beträchtliche Mengen von Jodkalk entstehen, welchem sie die Formel $Ca\,OJ_2$ erteilen. Sie beobachteten auch, dass ein Gemisch von Jodat und Jodid mit Wasserstoffsuperoxyd in ganz gleicher Weise Sauerstoff entwickelt wie Hypojoditlösungen.

Schwicker [4]) hat die Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypojodits zu Jodat zu messen versucht. Die Eigenschaft der Kaliumbikarbonatlösungen aus Hypojoditlösungen Jod abzuscheiden, wurde von Schwicker zur quantitativen Bestimmung des Hypojodits verwendet. Er nimmt an, dass der Vorgang nach folgender Gleichung verlaufe:

$$3)\ KOJ + KJ + 2\,KHCO_3 = 2\,K_2\,CO_3 + H_2\,O + J_2$$

Das ausgeschiedene Jod wurde dann von Schwicker mit arseniger Säure titriert. Auf Grund seiner Versuche kommt Schwicker zu dem Ergebnis, dass die Umwandlung des Hypojodits zu Jodat eine Reaktion dritter Ordnung sei.

[1]) Lippmann Compt. rend. 63, 968.
[2]) Berthelot B. 1877, 900.
[3]) Lunge und Schoch B. 1882, 1883.
[4]) Schwicker Z. phys. Chem. 16, 302.

Im Jahre 1896 veröffentlichte auch noch Taylor [5]) eine Arbeit über „Unterjodige Säure und Hypojodite“. In derselben werden im grossen Ganzen die Resultate früherer Arbeiten bestätigt; wenn diese Arbeit auch keine neuen Gesichtspunkte bringt, so ist es doch möglich, an Hand derselben einen Ueberblick über die herrschenden Verhältnisse zu gewinnen. Taylor bestimmt das Hypojodit in gleicher Weise wie Schwicker. Seine Versuche zur quantitativen Bestimmung des Hypojodits durch Oxydation von Farbstofflösungen hatten keinen Erfolg. Die Summe von Hypojoditjod und Jodatjod bestimmt Taylor durch Ansäuern der Hypojoditlösungen mit verdünnter Schwefelsäure. Er nimmt an, dass aus einem Gemisch von Hypojodit, Jodat und Jodid, durch ansäuern unterjodige Säure, Jodsäure und Jodwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt werden, welche sich dann gegenseitig im Sinne folgender Gleichungen zersetzen:

$$4)\ HOJ + HJ = H_2O + J_2$$

$$5)\ HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 3\,J_2$$

Aus den Gleichungen No. 1 bis 5 ergiebt sich, dass bei der Hypojodit- und Jodatbildung jeweilen gerade soviel Jodkalium erzeugt wird, als zur Zersetzung mit Säure notwendig ist. Die Gültigkeit dieser Gleichungen bedingt also, dass durch Ansäuern alles ursprünglich angewandte Jod wieder frei werden muss, welches auch die gegenseitigen Mengenverhältnisse von Hypojodit und Jodat seien.

[5]) Taylor, chemical News. 76, 17.

Experimenteller Teil.

I. Eigenschaften der Hypojodit-Lösungen.

Die durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Kalium Hydroxyd und Jodjodkaliumlösung entstehende Hypojoditlösung ist intensiv gelb gefärbt und riecht charakteristisch nach Saffran, bezw. nach Jodoform, ein Geruch, den man wohl der unterjodigen Säure zuschreiben kann.

Konzentrierte Lösungen geben folgende Reaktionen:

1. Durch Eintragen eines Jodkaliumkrystalles wird eine starke braune Jodabscheidung bewirkt, nach einigem Stehen bildet sich infolge des hohen spezifischen Gewichtes der Jodkaliumlösung eine scharf begrenzte braune Zone.

2. Mit Silbernitrat entsteht eine bräunliche von Silberhydroxyd deutlich verschiedene Fällung.

3. Mit Kobaltnitrat entsteht beim Stehen ein schwarzer Niederschlag.

4. Mit Manganosalz entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag.

5. Mit Wasserstoffsuperoxyd wird *momentan* Sauerstoff entwickelt.

6. Frische Hypojoditlösungen bleichen verschiedene organische Farbstoffe energisch, Indigo wird sofort entfärbt, Lackmus hingegen nicht.

Bei erheblichem Alkaliüberschuss ist die gelbe Färbung der Hypojoditlösungen viel weniger intensiv. Die Hypojoditlösungen sind stets nur kurze Zeit beständig, da sie sich in Jodat verwandeln. Am haltbarsten sind sie in der Kälte und bei grösserem Alkaliüberschuss. Durch verdünnte Mineralsäuren werden Hypojoditlösungen unter Jodabscheidung zersetzt. Verschiedene Salzlösungen wie diejenige von $KHCO_3$, $Na_2 B_4 O_7$, $Na C_2 H_3 O_2$, $Zn (C_2 H_3 O_2)_2$, $Zn SO_4$ etc. haben ebenfalls die Eigenschaft, aus Hypojoditlösungen Jod auszuscheiden.

II. Über die Einwirkung von Alkali auf Jod.

A. Analytische Bestimmung von Hypojoditsauerstoff mit Bikarbonat.

Schwicker und Taylor haben sich, soweit sie quantitative Bestimmungen vornahmen, der Bikarbonat-Methode bedient. Es soll dabei das Jod aus dem Hypojodit nach Gleichung No. 3 abgeschieden werden. Nun wird aber bei Anwesenheit von freier Mineralsäure, also bei grosser Wasserstoffjonenkonzentration, die aus dem Hypojodit entstehende unterjodige Säure nach Gleichung No. 4 zersetzt und es ist nicht anzunehmen, dass das gleiche auch bei Gegenwart von Bikarbonat eintrete; da ja bei Zersetzung im Sinne der Gleichung No. 3 Alkalikarbonat gebildet würde, was zu einem Anstieg der Konzentration der Hydroxyljonen führen müsste. Der folgende Versuch zeigt, dass in der That durch Kaliumbikarbonat aus Hypojodit weniger Jod abgeschieden wird, wie durch Säure.

Von derselben Hypojoditlösung wurden gleichzeitig zwei gleich grosse Proben entnommen. Die erste Probe wurde in eine hinreichende Menge Kaliumbikarbonatlösung fliessen gelassen, das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, und das neuerdings ausgeschiedene Jod wiederum mit Thiosulfat titriert. Die zweite Probe wurde sogleich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und hernach das ausgeschiedene Jod titriert. In der ersten Probe sollte also zuerst nach Gleichung No. 3 das Hypojoditjod und sodann nach Gleichung No. 5 das Jodatjod ausgeschieden werden. Während in der zweiten Probe durch die Schwefelsäure Hypojoditjod und Jodatjod nach den Gleichungen No. 4 und 5 ausgeschieden werden sollten. Sind nun diese Gleichungen richtig, so müssen in beiden Fällen die ausgeschiedenen Jodmengen gleich sein, was jedoch thatsächlich nicht der Fall ist, da man in der ersten Probe insgesamt bedeutend weniger Jod findet wie in der zweiten. Und zwar scheint es, als ob durch das Bikarbonat die Hälfte des Hypojoditjods ausgeschieden würde.

Die Ausführung der weitern Versuche geschah auf nachstehend beschriebene Weise:

Zur Herstellung der Hypojoditlösungen wurde eine ca. 0,05 n Lösung von reinem, frisch sublimiertem Jod, welche im Liter 15 gr Jodkalium enthielt; sowie eine ca. 0,5 n Lösung von reinem Kaliumhydroxyd des Handels verwendet. Bei allen Versuchen wurde ein mittels einer Pipette abgemessenes Volumen der Jodlösung zu der, ebenfalls mit einer Pipette abgemessenen, Kaliumhydroxydlösung und soviel Wasser fliessen gelassen, dass das Gesamtvolumen der Hypojoditlösung 50 cc betrug. Während, und unmittelbar nach dem Mischen wurde gut geschüttelt.

Zu den in den Tabellen angegebenen Zeiten, von der Vermischung an gerechnet, wurden je mittels einer Pipette, und möglichst schnell nach einander, zwei Proben von je 5 cc der Hypojoditlösung entnommen. Die erste Probe wurde in eine gemessene Menge 25 % Kaliumbikarbonatlösung, die zweite Probe in 25 cc mit Kaliumsulfat gesättigter 0,1 n Schwefelsäure fliessen gelassen.

Durch Zusatz von Kaliumsulfat wird in der Schwefelsäure die Wasserstoffjonenkonzentration derart vermindert, dass sie auch bei längerem Stehen an der Luft aus Jodkalium kein Jod abscheidet. Ich werde im Folgenden eine kaliumsulfathaltige Schwefelsäure obiger Zusammensetzung als *Kaliumbisulfatlösung* bezeichnen. Versetzt man nun eine Kaliumbikarbonat enthaltende Lösung mit einem kleinen Überschuss von Schwefelsäure, so liegt offenbar eine Lösung vor, deren Wasserstoffjonenkonzentration derjenigen der Kaliumbisulfatlösung ähnlich ist.

Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert. Wie sich in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen ergeben hat, ist die 0,01 n Thiosulfatlösung vollständig haltbar. Anfänglich wurden die Titrationen unter Stärkezusatz beendigt. Es zeigte sich jedoch, dass man, etwelche Übung vorausgesetzt, Jod mit 0,01 n Thiosulfat auch ohne Stärkezusatz scharf titrieren kann. Das Ende der Titration erkennt man daran, dass durch Zusatz eines weiteren Tropfens der Thiosulfatlösung die vorher nur noch äusserst schwach gelblich erscheinende Flüssigkeit

dem an den gelben Farbenton gewöhnten Auge für einen Moment bläulich erscheint. Die Titration unter Zusatz von Stärke ist nicht einwandsfrei, da sich die Stärke wie Lenssen und Löwenthal [1]), sowie Lippmann [2]) gezeigt haben, sowohl mit Hypojodit, wie mit unterjodiger Säure chemisch verbindet. In den folgenden Tabellen ist diejenige Anzahl cc 0,01 n Thiosulfat, welche dem durch Bikarbonat ausgeschiedenen Jod entspricht, mit **a** bezeichnet. Diejenige Anzahl cc 0,01 n Thiosulfat, welche dem Jod entspricht, das durch Ansäuern der zuvor mit Kaliumbikarbonat versetzten und dann mit Thiosulfat titrierten Hypojoditlösung frei wird, ist in den Tabellen mit **b**, diejenige Anzahl cc 0,01 n Thiosulfat, welche dem Jod entspricht, das aus der zweiten Probe unmittelbar durch Kaliumbisulfatlösung abgeschieden wird mit **c** bezeichnet.

c entspricht somit dem gesamten aus Hypojodit und Jodat nach den Gleichungen No. 4 u. 5 frei werdenden Jod, oder was dasselbe ist, dem Gesamtgehalte der Lösung an *aktivem Sauerstoff,* und muss, was zur Kontrolle dienen kann, dem ursprünglich aufgewendeten Jod gleich sein.

Ist nun die Vermutung, dass durch Kaliumbikarbonat aus Hypojodit nur halb soviel Jod abgeschieden wird wie durch Säuren richtig, dann muss in allen Fällen $c = (2\,a + b)$, oder $c - (a + b) = a$ sein. Der folgende Versuch giebt ein Bild über diese Verhältnisse.

Tabelle 1.

Hypojoditlösung bereitet aus:

25 cc 0,05 n J + 5 cc 0,5 n KOH + 20 cc H_2O

Die Lösung wurde analysiert nach:	1	4	10	30	55 Min.
a	4,5	1,5	0,25	0,15	0,1
b	5,0	10,0	12,4	12,8	13,0
c	13,0	13,1	13,0	13,1	13,1
(2 a + b)	14,0	13,0	12,9	13,1	13,2

[1]) Lenssen u. Löwenthal. J. Pr. 86, 216.
[2]) Lippmann, Compt. rend. 63. 968.

Zur Erklärung dieser Beobachtung wäre es denkbar, dass bei Gegenwart von Bikarbonat die aus dem Hypojodit ausgeschiedene unterjodige Säure nach folgender Gleichung zersetzt würde:

$$6)\quad 2\,HOJ = J_2 + H_2O + O$$

Eine Sauerstoffentwicklung ist zwar nicht sichtbar, besondere Versuche haben jedoch ergeben, dass Sauerstoff in derartig kleinen Mengen, wie sie obigen Fehlbeträgen entsprechen, in der Flüssigkeit gelöst bleiben kann. Geschähe die Zersetzung des Hypojodits bei Anwesenheit von Bikarbonat im Sinne obiger Gleichung, dann würde sich genau halb soviel Jod ausscheiden, wie beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Gegen diese Hypothese spricht jedoch sofort der Umstand, dass wenn man erst Bikarbonat zufügt, und hernach, ohne vorher Thiosulfat zuzufügen, mit Schwefelsäure ansäuert, genau soviel Jod sich abscheidet, wie wenn das Bikarbonat gar nicht hinzugefügt worden wäre.

Wird ferner das durch Bikarbonat aus Hypojoditlösung ausgeschiedene Jod anstatt mit Thiosulfat mit arseniger Säure (Penot'sche Lösung) titriert, so wird eine dem Hypojoditsauerstoff äquivalente Menge des Titrationsmittels verbraucht. Da nun Schwicker stets mit arseniger Säure titrierte, so ist er wohl deshalb zur Annahme der Gleichung No. 3 geführt worden.

Schwicker und Taylor waren, indem sie mit arseniger Säure titrierten, wohl in der Lage, den Hypojoditsauerstoff zu bestimmen, hingegen nicht in derselben Lösung den Jodatsauerstoff, weil die Titration des Jods in saurer Lösung mit Penot'-scher Lösung nicht ausführbar ist. Die folgenden Versuche geben ein Bild über diese Verhältnisse.

Verschiedene Proben von je 5 cc einer aus: 10 cc 0,1 n J + 10 cc 0,5 n KOH + 30 cc H_2O bereiteten Hypojoditlösung wurden möglichst rasch hintereinander in gewöhnlicher Weise in Bikarbonat und in Kaliumbisulfatlösung fliessen gelassen. Die Titration mit Thiosulfat ergab: a = 1,5 b = 0,5 c = 4,5 cc 0,01 n Thiosulfat. Demnach entsprachen dem Hypojoditsauerstoff 4,0 cc 0,01 Thiosulfat.

Die Titration mit arseniger Säure ergab: a = 4,0 cc 0,01 n arsenige Säure.

Aus dem Vergleiche dieser Zahlen ergiebt sich, dass durch die Titration mit arseniger Säure aller aktive Sauerstoff erhalten wird, welcher nicht in Form von Jodatsauerstoff in der Lösung vorhanden ist.

Sieht man sich nun aber die Dinge etwas genauer an, so findet man, dass es nur auf einem Zufall beruht, wenn die durch Bikarbonat abgeschiedene, und mit Thiosulfat titrierte Jodmenge nur zur Hälfte dem nicht als Jodat vorhandenen aktiven Sauerstoff entspricht. Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse mehrerer diesbezüglicher Versuche.

Tabelle 2.

Hypojoditlösung bereitet aus:

5 cc 0,05 n J + 0,5 cc 0,5 n KOH + 44,5 cc H_2O

Die Probe wurde einfliessen gelassen in	Zusammensetzung der Lösung nach 1 Minute:				Zusammensetzung der Lösung nach 5 Minuten:			
	a	b	c	2a + b	a	b	c	2a + b
35 cc $KHCO_3$	0,85	0,65	2,50	2,35	0,60	1,20	2,50	2,40
50 cc $KHCO_3$	0,85	0,65	2,50	2,35	0,65	1,15	2,50	2,45

Tabelle 3.

Hypojoditlösung bereitet aus:

10 cc 0,05 n J + 1 cc 0,5 n KOH + 39 cc H_2O

Die Probe wurde einfliessen gelassen in:	Zusammensetzung der Lösuug nach 1 Minute:				Zusammensetzung der Lösung nach 5 Minuten:			
	a	b	c	(2a + b)	a	b	c	(2a + b)
10 cc $KHCO_3$	0,50	3,80	4,95	4,80	0,50	3,95	4,95	4,95
20 cc $KHCO_3$	0,85	3,20	4,90	4,90	0,54	3,83	5,05	4,91
40 cc $KHCO_3$	1,85	1,54	5,00	5,24	1,30	2,48	5,00	5,08
50 cc $KHCO_3$	2,72	0,68	4,95	6,12	2,30	1,18	5,10	5,78

Diese Tabellen zeigen ganz deutlich, dass der Unterschied zwischen der nicht in Jodat umgewandelten Jodmenge und der

durch Bikarbonat abgeschiedenen immer hervortritt, wenn Thiosulfat als Titrationsmittel verwendet wird; je grösser die mit Bikarbonat freigemachten Jodmengen sind, um somehr übertrifft (2 a + b) den Wert c; nur in besonders verdünnten Lösungen wird durch Bikarbonat die der Hälfte des Hypojoditsauerstoffs äquivalente Jodmenge frei gemacht. Aus diesen Versuchen ist auch noch zu ersehen, dass es für die Umsetzung bei der Analyse an Bikarbonat nicht gefehlt hätte. Zur Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens, muss die oben beschriebene Thatsache herangezogen werden, dass nur wenn zwischen der Einwirkung von Bikarbonat und hernach von Schwefelsäure Thiosulfat hinzugefügt wurde, die Jodverluste eintraten. Es musste also ein Körper vorhanden sein, welcher auf Thiosulfat anders, auf arsenige Säure jedoch genau so wie Jod einwirkte.

Es erschien zunächst möglich, dass die vom Bikarbonat freigemachte unterjodige Säure das Jodkalium im Sinne folgender Gleichung oxydiert:

$$7)\ 8\,HOJ + KJ = KJO_4 + 4\,H_2O + 4\,J_2$$

Dieser Vorgang wäre dann ein Analogon von:

$$8)\ 6\,HOCl + KCl = KCl\,O_3 + 3\,H_2\,O + 3\,Cl_2$$

Das derart gebildete Perjodat könnte dann im Sinne folgender Gleichungen auf das Thiosulfat oder das bei der Titration entstehende Tetrathionat einwirken:

$$9)\ Na_2\,S_2\,O_3 + 4\,KJO_4 + H_2\,O = Na_2\,SO_4 + 4\,KJO_3 + H_2\,SO_4$$

$$10)\ Na_2\,S_4\,O_6 + 7\,KJO_4 + 3\,H_2\,O = Na_2\,SO_4 + 7\,KJO_3 + 3\,H_2\,SO_4$$

Geschähe nun die Einwirkung im Sinne der Gleichung No. 9, so würde auf ein Aequivalent Sauerstoff viel weniger Thiosulfat gebraucht, als für eine äquivalente Jodmenge nach der bekannten Umsetzungsgleichung:

$$11)\ J_2 + 2\,Na_2\,S_2\,O_3 = Na_2\,S_4\,O_6 + 2\,NaJ$$

nötig wäre.

Würde die Einwirkung aber im Sinne der Gleichung 10 erfolgen, so würde activer Sauerstoff verschwinden, ohne dass gleichzeitig Thiosulfat verbraucht würde. Zur Entscheidung dieser Fragen wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

Einwirkung von Perjodat auf Thiosulfat.

Zu diesen Versuchen wurde eine zehntelmolekulare Perjodatlösung, eine zehntelnormale Jodlösung, und eine ihr genau entsprechende Thiosulfatlösung gebraucht. Der Titer der Perjodatlösung wurde bestimmt, indem eine abgemessene Probe mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkalium versetzt, und gleich hernach das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert wurde. Es wurden Proben von je 1 cc der Perjodatlösung mit abgemessenen Mengen Thiosulfat versetzt, und nach 1 bis 2 Minuten angesäuert, dann mit Jodkalium versetzt, und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfat titriert, oder wenn ein Überschuss von Thiosulfat angewendet wurde, dieser mit 0,1 n Jod zurücktitriert. Bei diesen Versuchen wurde jedoch auf 1 cc Perjodat immer gleichviel Thiosulfat verbraucht, auch bei Gegenwart von Bikarbonat.

Perjodat wirkte also *momentan,* auch bei Gegenwart von Bikarbonat nicht oxydierend auf Thiosulfat ein.

Bei längerer Versuchsdauer ist jedoch Perjodat, wie nebenbei bemerkt werden soll, nicht ohne Einwirkung auf Thiosulfat. Verschiedene abgemessene Proben der Thiosulfatlösung wurden mit abgemessenen Proben der Perjodatlösung in einen Erlenmeyerkolben gebracht, und gut verschlossen acht Tage stehen gelassen; dann wurde mit Jodkalium versetzt, angesäuert und das überschüssige Thiosulfat mit Jod zurücktitriert. Ein cc der Lösung enthielt ursprünglich so viel aktiven Sauerstoff, als 6,20 cc Thiosulfat entsprechen; nach achttägigem Stehen aber nur noch so viel, als 4,7 cc Thiosulfat entsprechen. Es war also ein Viertel des aktiven Sauerstoffs verschwunden. Es war demnach das Perjodat durch das Thiosulfat im Sinne der Gleichung No. 9 zu Jodat reduziert worden.

Einwirkung von Perjodat auf Tetrathionat.

Die Einwirkung von Perjodat auf Tetrathionat ist ebenfalls eine sehr langsam verlaufende Reaktion. Bei den Versuchen, welche ganz ähnlich wie diejenigen mit Thiosulfat ausgeführt wurden, ergab sich, dass nach mehrtägigem Stehen von Perjodat bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Tetrathionat die Lösung nur noch $^3/_4$ des ursprünglichen Gehalts an aktivem Sauerstoff aufwies. Es war also auch in diesem Falle das Perjodat zu Jodat reduziert worden.

Perjodat wirkt also auch bei Gegenwart von Kalium-Bikarbonat nicht momentan auf Tetrathionat ein. Bei längerer Einwirkung wird hingegen das Perjodat durch Tetrathionat ebenfalls zu Jodat reduziert.

Einwirkung von Hypojodit auf Thiosulfat.

Es bleibt jetzt nur noch die Möglichkeit, dass das Hypojodit oder die freie unterjodige Säure selbst auf das Thiosulfat oder das Tetrathionat oxydierend einwirken, was im Sinne folgender Gleichungen denkbar wäre:

12) $4\,KOJ + Na_2S_2O_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 4\,KJ + H_2SO_4$

13) $7\,KOJ + Na_2S_4O_6 + 3\,H_2O = Na_2SO_4 + 7\,KJ + 3\,H_2SO_4$

Genau äquivalente Mengen Jod- und Alkalilösung wurden gemischt, das Reaktionsprodukt mit Thiosulfat versetzt, und hernach mit Essigsäure und Salzsäure angesäuert. Auf Zusatz von Baryumchlorid entstand sofort eine deutliche Trübung, was die Anwesenheit von SO_4-Jonen beweist. Und durch den Nachweis der Schwefelsäure ist auch die Einwirkung des Hypojodits auf das Thiosulfat bewiesen. Es soll hierbei allerdings hervorgehoben werden, dass Baryumchlorid auch mit Tetrathionat Baryumsulfat abscheidet, diese Abscheidung erfolgt jedoch nur langsam, während das Hypojodit momentan auf Thiosulfat oder Tetrathionat einwirkt.

Nach Gleichung No. 12 würde für den Hypojoditsauerstoff nur ein Achtel der Thiosulfatmenge gebraucht werden, welche

eine äquivalente Menge freien Jods beanspruchen würde. Die in Rede stehenden Abweichungen liessen sich nun dadurch erklären, dass durch Bikarbonat nicht alles dem Hypojoditsauerstoff entsprechende Jod in Freiheit gesetzt wird, sondern dass neben frei werdendem Jod eine bestimmte Menge freier unterjodiger Säure in der Lösung bestehen bleibt, welche dann im Sinne der Gleichungen 12 und 13 auf das Titrationsmittel einwirkt und dadurch die fraglichen Verluste veranlasst. Hierdurch erklärte sich auch das abweichende Verhalten der Hypojoditlösungen bei der Titration mit arseniger Säure; denn auf die arsenige Säure ist Jod allein ohne Einfluss, und es muss Alkalikarbonat zugegen sein, um unterjodige Säure zu bilden, welche wohl ausschliesslich auf arsenige Säure einwirkt. Zur Entscheidung dieser Frage bedurfte es aber einer Bestimmungsmethode für Hypojoditsauerstoff ohne Anwendung von Bikarbonat.

B. Bestimmung von Hypojoditsauerstoff auf anderem Wege als durch Bikarbonat.

1. Verhalten der Hypojoditlösungen gegen Indigo.

Um für die Beurteilung der Bestimmungsmethode mit Bikarbonat neue Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde nach dem Vorgange von Taylor versucht, die unterjodige Säure durch Titration mit Indigolösung zu bestimmen. Zu diesen Versuchen wurde eine Lösung von reinem, indigosulfosaurem Natrium verwendet. Die Indigolösung wurde gegen eine Lösung von unterchloriger Säure eingestellt, welche durch Sättigen von Wasser mit reinem elektrolytischem Chlor und Versetzen mit der nach folgender Gleichung berechneten Menge Natronlauge hergestellt wurde.

14) $KOH + Cl_2 = KCl + HOCl.$

Der Gehalt des Chlorwassers wurde vorher nach Penot bestimmt. Es wurde nun versucht, die Indigolösung gegen die so erhaltene Lösung von unterchloriger Säure einzustellen. Die Reaktion verläuft jedoch zum Schluss äusserst langsam und diese Methode ist daher zur Bestimmung des Oxydationswertes einer

Indigolösung nicht geeignet. Bessere Resultate wurden erhalten durch Titration des Indigos mit Permanganat, in sehr grosser Verdünnung [1]). Der Indigo wird in sehr grosser Verdünnung und saurer Lösung durch Permanganat glatt zu Isatin oxydiert; dieses Verfahren ermöglicht eine schnelle und scharfe Titration. Aus den angestellten Versuchen ergiebt sich jedoch, dass durch Oxydation von Indigolösungen keine zuverlässigen Resultate zur Bestimmung des Hypojodits erhalten werden können, da unter anscheinend ganz gleichartigen Versuchsbedingungen völlig verschiedene Werte erhalten wurden. Es zeigte sich bei diesen Versuchen, welche vergleichsweise auch mit Hypobromit ausgeführt wurden, dass die Unregelmässigkeiten davon herrühren, dass der Indigo in saurer Lösung einen anderen Oxydationswert besitzt wie in neutraler oder alkalischer Lösung. Es zeigte sich ferner, dass die freie unterjodige Säure ein viel trägeres Oxydationsmittel ist, als ihre Salze. Taylor, welcher dieselbe Erscheinung beobachtet hatte, giebt dafür folgende Erklärung: Indem die unterjodige Säure auf Farbstoffe oxydierend einwirkt, zersetzt sie sich nach folgendem Schema:

15) $HOJ = HJ + O.$

Der auf diese Weise aus der unterjodigen Säure entstehende Jodwasserstoff ist aber selbst ein unbeständiger Körper, und durch den gleichzeitig entstehenden Sauerstoff alterierbar, die aus den Hypojoditen entstehenden Jodide hingegen sind sehr beständig.

2. *Versuche zur Bestimmung des Hypojoditsauerstoffs mit Wasserstoffsuperoxyd.*

Schönbein hatte dem Umstande, dass Hypoditlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff entwickeln, grosse Wichtigkeit beigelegt. Lunge und Schoch [2]) haben dann gezeigt, dass eine Lösung, welche Jodkalium und Jodat enthält, mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls Sauerstoff entwickelt. Sie schliessen daraus, dass diese Reaktion für Hypojoditlösungen nicht charakteristisch sei. Nun tritt aber die Sauerstoffentwicklung mit Wasserstoff-

[1]) Skalweit, Repertorium der analyt. Chem. 4, 247.
[2]) Lunge und Schoch, B. 1882, 1883.

superoxyd nicht nur ein bei einem Gemische von Jodid und Jodat, sondern das Jodkalium für sich allein entwickelt mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd, wie auch aus den Untersuchungen von E. Schöne [1]) und O. Brunck [2]) hervorgeht, ebenfalls Sauerstoff. Berücksichtigt man nun aber die Zeit, in welcher Jodkalium, in der hohen Verdünnung wie es in Hypojoditlösungen vorhanden ist, auf Wasserstoffsuperoxyd reagiert, so ergiebt sich, dass die geringe in Hypojoditlösungen enthaltene Jodkaliummenge keinen erheblichen Einfluss auf die Bestimmung ausüben kann, wie auch aus folgendem Versuche ersichtlich ist: 100 cc 0,01 n Wasserstoffsuperoxyd wurden mit einer Lösung von 0,35 gr Jodkalium in 5 cc Wasser versetzt. Die Jodidkonzentration dieser Lösung entpricht dann ungefähr derjenigen, wie sie in den zu den Analysen verwendeten Hypojoditlösungen thatsächlich vorhanden war. Unmittelbar nach dem Vermischen der Lösungen wurde in einer Probe das darin vorhandene Wasserstoffsuperoxyd nach der weiter unten zu beschreibenden Methode mit Jodlösung titriert. Es wurden dabei 4,85 cc der Jodlösung verbraucht. 20 Minuten später noch 4,35 cc und am folgenden Tage noch 2,8 cc 0,01 n Jodlösung. Das Wasserstoffsuperoxyd reagiert also auch in dieser hohen Verdünnung noch mit dem Jodkalium. Diese Reaktion verläuft jedoch sehr langsam, sodass dadurch die Hypojoditbestimmung nicht erheblich beeinflusst wird. Die Reaktion des Hypojodits mit Wasserstoffsuperoxyd soll nun in der Weise zur quantitativen Bestimmung von Hypojodit benützt werden, dass die Hypojoditlösung mit einer gemessenen Probe von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, und der Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd mit Jod zurücktitriert wird. Die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds geschieht im Sinne folgender Aequivalentgleichung:

$$16)\quad H_2O_2 + J_2 = 2\,HJ + O_2$$

Dieser Vorgang ist jedoch nur bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Bikarbonat ein schnell und vollständig verlaufender. Die Konzentration übt auf den Verlauf dieses

[1]) Schöne An. d. chen. 195, 228.
[2]) O. Brunck B. 1900, 1832.

Prozesses keinen anderen Einfluss aus, als dass mit zunehmender Verdünnung die Geschwindigkeit der Reaktion sehr vermindert wird. Die Resultate einiger Titrationen von Jod mit Wasserstoffsuperoxyd in verschiedener Verdünnung finden sich in untenstehender Tabelle.

Tabelle 4.

2 cc H_2O_2 + 20 cc $KHCO_3$ (25%) + 12 cc H_2O verbrauchten: 2,05 cc $\frac{n}{100}$ J

2 cc H_2O_2 + 20 cc $KHCO_3$ (25%) + 25 cc H_2O verbrauchten: 2,00 cc $\frac{n}{100}$ J

2 cc H^2O_2 + 20 cc $KHCO_3$ (25%) + 50 cc H_2O verbrauchten: 2,00 cc $\frac{n}{100}$ J

Auch die Anwesenheit von Jodatsauerstoff beeinträchtigt diese Reaktion nicht, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 5.

2 cc H_2O_2 + 20 cc $KHCO_3$ (25%) + 1 cc 0,1 n HJO_3 + 12 cc H_2O verbrauchten: 2,05 cc $\frac{n}{100}$ J

2 cc H_2O_2 + 20 cc $KHCO_3$ (25%) + 1 cc 0,1 n HJO_3 + 25 cc H_2O verbrauchten: 2,00 cc $\frac{n}{100}$ J

2 cc H_2O_2 + 20 cc $KHCO_3$ (25%) + 1 cc 0,1 n HJO_3 + 50 cc H_2O verbrauchten: 2,00 cc $\frac{n}{100}$ J

Da nun die Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds mit Jod, besonders in sehr verdünnter Lösung, nur langsam vor sich geht, und da zur Ausführung dieser Titration einige Uebung erforderlich ist, so wird mit Vorteil das Wasserstoffsuperoxyd mit einem Überschuss von Jod versetzt, und dann das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Doch ist es, wie später begründet werden soll, absolut erforderlich, dass nur ein ganz geringer Jodüberschuss angewendet werde. Das Verfahren zur Hypojoditbestimmung wäre demnach folgendes:

Die Hypojoditlösung wird in eine gemessene und überschüssige Menge 0,01 n Wasserstoffsuperoxyd fliessen gelassen, umgeschüttelt, mit einem möglichst geringen Überschuss von 0,01 n Jod versetzt, und das überschüssige Jod mit 0,01 n Thiosulfat zurücktitriert. Diese Bestimmung ist leicht ausführbar, und giebt befriedigende Resultate.

Die 0,01 n Wasserstoffsuperoxydlösung wurde gegen eine 0,01 n Permanganatlösung eingestellt, welche ihrerseits mit Oxalsäure kontrolliert wurde. Im Dunkeln aufbewahrt, ist die Wasserstoffsuperoxydlösung ziemlich beständig, sie muss aber selbstverständlicherweise öfters kontrolliert werden.

Um den kleinen Fehler zu vermeiden, der infolge der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das in der Hypojoditlösung enthaltene Jodkalium bei der Analyse entstehen könnte; wurde die Wasserstoffsuperoxydlösung unter denselben Versuchsbedingungen und bei Gegenwart von ebensoviel Jodkalium im gleichen Flüssigkeitsvolumen, wie dies bei der Hypojoditbestimmung der Fall war, gegen die Jodlösung eingestellt.

Es wurde eine Hypojoditlösung bereitet, aus:

5 cc 0,05 n J + 40 cc H_2O + 5 cc 0,5 n KOH. Bei 0° C.

Davon wurden möglichst rasch nacheinander drei Proben von je 5 cc entnommen, und in Bikarbonatlösung, Bisulfatlösung, sowie in überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd eingetragen und die Lösungen umgeschüttelt. Die mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte Probe wurde mit 25 cc, 25 % Bikarbonatlösung versetzt, und für einen Moment ein kräftiger Kohlensäurestrom durch die Lösung geschickt, um den Alkaliüberschuss in Bikarbonat zu verwandeln. Dann wurde die Lösung sogleich mit einem möglichst kleinen Überschuss von 0,01 n J versetzt, und der Jodüberschuss mit 0,01 n Thiosulfat zurücktitriert. Die mit Bikarbonat und Kaliumbisulfat versetzten Proben wurden dann in üblicher Weise mit Thiosulfat titriert. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten: a = 3,2 b = 0,0 c = 4,6. Es wurden ferner 4,6 cc 0,01 n H_2O_2 verbraucht. Somit war alles Jod als Hypojoditjod vorhanden.

Dieses Verfahren giebt jedoch nur befriedigende Resultate wenn man: 1. Sehr schnell arbeitet. 2. Nur einen ganz geringen Jodüberschuss anwendet. 3. Wenn man mit gekühlten Lösungen arbeitet.

Durch obigen Versuch wurde also der Nachweis geleistet, dass diejenige Jodmenge, welche nach dem Versetzen einer Hypojoditlösung mit Bikarbonat und nachherigem Ansäuern nicht mehr frei wird, thatsächlich als Hypojodit in der Lösung enthalten ist.

3. Bestimmung des Hypojoditsauerstoffs mit natriumacetathaltiger Essigsäure.

Ganz ähnlich wie die Bikarbonatlösungen, welche eine kleine Hydroxyljonenkonzentration besitzen, so haben auch die mit Natriumacetat gesättigten Lösungen von verdünnter Essigsäure, welche eine sehr kleine Wasserstoffjonenkonzentration besitzen, die Eigenschaft, aus Hypojoditlösungen Jod abzuscheiden. Zur Abscheidung des Hypojoditjods wurde eine Lösung verwendet, welche mit Natriumacetat gesättigt, und in Bezug auf Essigsäure 0,02 n war. Wie die Versuche ergaben, scheidet diese Lösung, auch bei längerem Stehen, aus Jodat kein Jod ab. Aus Hypojoditlösungen hingegen momentan.

Aus je 5 cc einer frisch bereiteten, gut gekühlten Hypojoditlösung wurden durch 25 cc der mit Natriumacetat abgestumpften Essigsäure, soviel Jod abgeschieden als 4,8 cc 0,01 Thiosulfat entspricht, durch Bikarbonat und Kaliumbisulfatlösung die folgenden Mengen: a = 2,2 b = 0,07 c = 4,90.

Die essigsaure Natriumacetatlösung scheidet demnach 98 % des Hypojoditjods aus, während die Bikarbonatlösung nur 45 % desselben ausscheidet.

III. Analytische Bestimmung des Hypojoditsauerstoffs neben Jodat.

Aus den mit Wasserstoffsuperoxyd, mit natriumacetathaltiger Essigsäure, sowie mit Bikarbonat und Titration mit arseniger Säure nach Schwicker ausgeführten Versuchen zur Bestimmung des Hypojoditsauerstoffs ergiebt sich: dass das Jod welches nach dem Versetzen der Hypojoditlösung mit Bikarbonat und nachheriger Titration des abgeschiedenen Jods mit Thiosulfat nicht mehr frei wird, wirklich vorhandenem Hypojoditsauerstoff entspricht. Der bei der Titration mit Thiosulfat eintretende Verlust rührt von der Einwirkung des Hypojodits auf das Titrationsmittel her.

Das von mir benützte analytische Verfahren ist nun folgendes:

1. Durch Einfliessenlassen in Kaliumbisulfatlösung wurde in üblicher Weise der Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff bestimmt.

2. Zur Bestimmung des Jodatsauerstoffs wurde die Hypojoditlösung in überschüssiges Bikarbonat einfliessen gelassen, und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert; dann wurde die Lösung angesäuert, und das nach dem Ansäuern frei werdende Jod entspricht nun dem Jodatsauerstoff.

3. Der Hypojoditsauerstoff wurde aus der Differenz berechnet.

Nach der bisher üblichen Bezeichnungsweise bedeutet also:

c den Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff.
b den Jodatsauerstoff.
(c—b) den Hypojoditsauerstoff.

a hat keine besondere Bedeutung, sondern entspricht einem je nach Umständen verschiedenen Prozentsatz des Hypojoditsauerstoffs.

IV. Über das Gleichgewicht zwischen Jod und Alkali.

Dass Hypojoditlösungen, welche einen Überschuss von Alkali enthielten, Stärke dennoch bläuten, konnte Schönbein sich nicht recht erklären, da seiner Ansicht nach freies Jod bei Gegenwart von überschüssigem Alkali nicht bestehen kann. Er stellte daher mit grosser Reserve die Ansicht auf, dass Jod mit Jodkalium eine Verbindung eingehe, die Stärke bläuen kann, die aber nicht so schnell auf Alkali einwirkt, wie freies Jod. Etwas später hatten Lenssen und Löwenthal die Ansicht ausgesprochen, dass die Einwirkung von Jod auf Alkali zu einem Gleichgewichtszustande führe. Das freie Jod denken sie sich dabei in labiler Verbindung mit der unterjodigen Säure, im Sinne der Formel: $J_3O = (JO + J_2)$.

Der Schönbein'schen Auffassung traten dann auch Lunge und Schoch bei, indem sie annehmen, dass wir es hier mit einem sehr langsam zu Ende verlaufenden Prozesse zu thun haben. Dies entspricht jedoch den thatsächlichen Verhältnissen nicht, denn wenn

wir z. B. Luftsauerstoff auf Jodkaliumlösung einwirken lassen, so wird bekanntlich eine gewisse Menge Jod frei, was nur geschehen kann durch Bildung einer dem freien Jod äquivalenten Menge von K_2O. Jedermann weiss aber, dass derartige gefärbte Jodkaliumlösungen beliebig lange, auch unter Luftabschluss, ihre Färbung beibehalten; und später sollen noch weitere Versuche angeführt werden, welche darthun, dass in bestimmter Konzentration Jod und Alkali beliebig lange nebeneinander bestehen können, ohne auf einander zu reagieren. Ein solches Verhalten ist aber nur zu erklären durch die Annahme eines chemischen Gleichgewichtes. Ein solches kann aber nur eintreten, wenn die bei der Einwirkung von Jod auf Alkali entstehenden Stoffe, also Hypojodit und Jodkalium, ihrerseits wieder unter Bildung von freiem Jod und Alkali auf einander einwirken können. Auch dies ist schon längst bekannt; denn Schönbein fand, dass ein in Hypojoditlösung eingetragenes Körnchen Jodkalium in seiner Umgebung freies Jod erzeugt. Wir sind daher berechtigt, anzunehmen, dass die Reaktion zwischen Jod und Alkali zu einem Gleichgewichte führt, welches zunächst vielleicht durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$17)\ J_2 + 2\,KOH \rightleftarrows KJ + KOJ + H_2O$$

Eine nähere Betrachtung lehrt jedoch, dass diese Gleichung der Ausdruck einer ganzen Reihe von Erscheinungen ist.

Die Untersuchungen von Jakowkin[1]) haben gelehrt, dass im Chlorwasser ein Gleichgewicht besteht, welches er folgendermassen formuliert:

$$18)\ Cl_2 + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{Cl} + HOCl,$$

welches man aber ebenso gut durch die Gleichung:

$$19)\ Cl_2 + \overline{OH} \rightleftarrows HOCl + \overline{Cl}$$

ausdrücken kann. Nach Analogie geschlossen, könnte man also das Verhalten des Jods durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$20)\ J_2 + \overline{OH} \rightleftarrows HOJ + \overline{J}$$

[1]) Jakowkin Z. phys. Chem. 29, 613.

Der Unterschied zwischen Chlor und Jod in ihrem Verhalten gegen Alkali bestände dann nur darin, dass das Gleichgewicht beim Chlor erst bei einer Hydroxyljonenkonzentration erreicht würde, die kleiner ist als die im Wasser vorhandene, also in saurer Lösung; während das Gleichgewicht zwischen Jod und Hydroxyljonen schon in alkalischer Lösung besteht, also bei grösserer Hydroxyljonenkonzentration als der des Wassers. Nehmen wir an, dass im Sinne von Gleichung No. 20 unterjodige Säure in alkalischer Lösung bestehen kann, so bedeutet dies auch, dass die unterjodige Säure eine so schwache Säure ist, dass ihre Salze in erheblichem Masse der Hydrolyse unterliegen.

Die unterjodige Säure besitzt die Formel: H — O — J. Eine tautomere Form der unterjodigen Säure ist als Phenylderivat bekannt, es ist dies der Körper: $C_6H_5 — J = O$, welcher sich durch Bildung eines Chlorids von der Formel: $C_6H_5 — J = Cl_2$ als starke Basis erweist. Auch der mit der unterjodigen Säure tautomere Grundkörper von der Formel: H — J = O dürfte eher basische wie saure Eigenschaften aufweisen.

Das Jod tritt uns hier als ein zur Basenbildung neigendes Element entgegen. Vergleicht man damit die Erscheinung in anderen Gruppen des periodischen Systems, z. B. das Verhalten der Reihe: *S. Se. Te.* oder der Reihe: *P. As. Sb. Bi.* so giebt sich mit steigendem Atomgewicht die Neigung der Elemente kund, Basen zu bilden. Diese Erscheinungen treten in erster Linie bei den sauerstoffärmeren Oxyden der Elemente auf. Es ist daher auch nur zu erwarten, dass die unterjodige Säure eine erheblich schwächere Säure ist, wie die unterchlorige Säure, deren Salze wie Bredig [1]) mitgeteilt hat, deutlich, wenn auch nur schwach hydrolytisch gespalten sind.

Wirken nun im Sinne von Gleichung No. 17 je zwei Aequivalente Jod auf zwei Aequivalente Alkali ein, so ist nach Bildung des Gleichgewichtes im Sinne von Gleichung No. 20 immer noch ein Überschuss von Alkali in Lösung, welcher sowohl auf das freie Jod, wie auf die unterjodige Säure einwirken kann; die

[1]) Bredig, Z. f. El. Chem. 6, 23.

letztere wird hierbei neutralisiert. Diese Neutralisation führt jedoch wieder zu einem Gleichgewichte, und es bleiben freie unterjodige Säure und freies Alkali neben einander bestehen.

$$21)\quad HOJ + KOH \rightleftarrows KOJ + HOH$$

Schliesslich erhalten wir eine Lösung, die neben Hypojodit und Jodid noch freie unterjodige Säure enthält, die mit freiem Jod und Alkali sich im Gleichgewichte befindet. Diese Verhältnisse werden aber, wie wir später sehen werden, dadurch noch weiter kompliziert, dass die freie unterjodige Säure ihrerseits auf das Hypojodit einwirkt, indem sie es zu Jodat oxydiert.

Gleichgewichtszustände unterliegen dem Gesetze der chemischen Massenwirkung. Bezeichnet man die Konzentration des freien Jods mit C_{J_2}, diejenige, der freien Hydroxyljonen mit C_{OH}, diejenige der freien unterjodigen Säure mit C_{HOJ}, und endlich die Konzentration der Jodjonen mit $C_{J'}$, so ergiebt sich nach dem Massenwirkungsgesetz für das Gleichgewicht im Sinne der Gleichung No. 20 bei konstanter Temperatur folgender Ausdruck:

$$\frac{C_{J_2} \cdot C_{\overline{OH}}}{C_{HOJ} \cdot C_{\overline{J}}} = \text{konst.}$$

Wir sind nun aber zur Zeit nicht in der Lage, die Konstante des Gleichgewichtes zu berechnen, denn wir kennen kein Mittel, um unterjodige Säure neben Hypojodit quantitativ zu bestimmen. Ferner ist auch die Konzentration des freien Jods, das ja wieder mit J_3-Jonen im Gleichgewichte steht, nicht exakt bestimmbar [1]); und schliesslich kann auch die Konzentration der Jodjonen höchstens in grober Annäherung geschätzt werden. Dennoch kann man die oben gemachte Vorstellung experimentell prüfen, da das Massenwirkungsgesetz voraussagen lässt, in welcher Richtung durch einen Überschuss des einen oder anderen Körpers das Gleichgewicht verschoben werden muss. Die folgenden Versuche geben eine Reihe weiterer Bestätigungen.

[1]) M. Le Blanc u. A. Noyes. Z. phys. Chem. 6. 385.
A. A. Jakowkin Z. phys. Chem. 13. 543, u. 20, 19.

A. Über die Einwirkung äquivalenter Mengen von Jod und Alkali.

Wirken im Sinne von Gleichung No. 17 äquivalente Mengen von in Jodkalium gelöstem Jod und Alkali aufeinander ein, so ist die Menge des freibleibenden Jods, abgesehen von der Temperatur, nur von der Konzentration der Jodjonen abhängig. Zum Studium dieser Einwirkung wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Es wurden gleiche Volumina von 0,02 n Jod und 0,02 n Kaliumhydroxydlösung vermischt.

Als Lösungsmittel diente einmal eine normale, ein zweites Mal eine zehntelnormale Jodkaliumlösung. Zu den in den Tabellen angegebenen Zeiten nach dem Vermischen, wurden die Lösungen auf ihren Gehalt an Jod und Alkali, sowie an Hypojoditsauerstoff wie folgt untersucht: Es wurden der Lösung Proben von je 2 cc entnommen, die erste Probe wurde in einige cc Wasser fliessen gelassen, und das freie Jod mit 0,01 n Thiosulfat titriert; eine zweite Probe wurde mit 0,01 n Thiosulfat im Überschuss versetzt, einige Tropfen Phenolphtaleïn zugesetzt, und das freie Alkali mit 0,1 n Schwefelsäure titriert. Eine dritte Probe wurde in 25 cc einer mit Natriumacetat gesättigten Lösung von 0,02 n Essigsäure, einfliessen gelassen, und das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Thiosulfat titriert. Dadurch wurde die Summe des freien Jods und des dem Hypojoditsauerstoff entsprechenden Jods bestimmt. Der Hypojoditsauerstoff wurde aus der Differenz dieser, mit der ersten Bestimmung ermittelt. Die Zahlen in den Tabellen bedeuten cc 0,01 n Thiosulfat bezw. 0,01 n Schwefelsäure. Diese Bestimmungen können jedoch keine ganz exakten sein, da bei der Bestimmung des freien Jods, das Hypojodit nach Gleichung No. 12 auf das Thiosulfat einwirkt; doch entspricht der Verlust an Thiosulfat nur einem Achtel des Hypojoditsauerstoffs und die Versuche geben daher, trotz dieses Fehlers, im allgemeinen ein richtiges Bild der in solchen Lösungen herrschenden Bedingungen.

Tabelle 6.

Lösungsmittel: n KJ.

Zeit nach dem Vermischen der Jod- und Alkalilösung	Freies Jod	Freies Alkali	Hypojoditsauerstoff
1 Minute	1,05	1,0	0,80
1 Stunde	0,85	0,9	0,40
5 Stunden	0,80	0,8	0,35
2 Tage	0,80	0,8	0,20
3 „	0,80	0,8	0,20
8 „	0,80	0,8	0,15
42 „	0,80	0,8	0,15

Tabelle 7.

Lösungsmittel: 0,1 n KJ.

Zeit nach dem Vermischen der Jod- und Alkalilösung	Freies Jod	Freies Alkali	Hypojoditsauerstoff
3 Minuten	0,63	0,70	0,37
1,5 Stunden	0,32	0,30	0,08
2 Tage	0,20	0,15	0,02
3 „	0,19	0,10	qualitativ nachweis-
8 „	0,19	0,10	bar durch Entfärben
42 „	0,19	0,10	von Indigolösung.

Diese Versuche zeigen, dass schliesslich freies Jod und freies Alkali in einem ganz bestimmten von der Jodidkonzentration abhängigen Verhältnis sehr lange unveränderlich bestehen bleiben; dass diese beiden Komponenten jedoch nicht existieren ohne gleichzeitige Anwesenheit von Hypojoditsauerstoff.

B. Über die freie unterjodige Säure.

Es ist schon oben angeführt worden, dass Hypojoditlösungen mit Jodkalium Jod abscheiden. Für die Annahme des Gleichgewichtes erschien es daher wünschbar festzustellen, ob in der That auch reine unterjodige Säure unter Jodabscheidung auf

Jodkalium einwirkt. Dieses Ziel wurde freilich nicht vollständig erreicht, da die Herstellung ganz reiner Lösungen von unterjodiger Säure nicht gelungen ist. Die diesbezüglichen Versuche sind nachstehend beschrieben.

Unterjodige Säure entsteht beim Schütteln von Jodwasser mit Quecksilberoxyd nach folgender Gleichung:

22) $H_2O + 2J_2 + 2HgO = 2HOJ + HgJ_2 \cdot HgO$

Nach Balard wirkt das Quecksilberoxyd am besten, wenn es zuvor auf 60° erhitzt wurde, ich erhielt jedoch mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd die besten Resultate. Zur Darstellung des Quecksilberoxyds wurde eine gewogene Probe von Quecksilberchlorid in der zwanzigfachen Menge Wasser gelöst und mit überschüssiger sehr verdünnter Natronlauge versetzt, das ausfallende, schwere, gelbe Quecksilberoxyd setzte sich rasch ab, und wurde durch Dekantation so lange gewaschen, bis sich im Waschwasser kein Alkali mehr nachweisen liess. Empfehlenswert ist es, die ganze Operation im Dunkeln auszuführen; und das Quecksilberoxyd ebenfalls im Dunkeln und unter Wasser aufzubewahren; es kann dann längere Zeit mit gutem Erfolge zur Darstellung der unterjodigen Säure benützt werden.

200 cc möglichst konzentriertes Jodwasser, wurden mit sehr wenig, in Wasser aufgeschlemmtem Quecksilberoxyd versetzt, und in einer Flasche kräftig geschüttelt; das Jodwasser entfärbte sich dabei sofort. Dann wurde die Lösung durch ein Asbestfilter gesaugt, und enthielt im wesentlichen, neben ein wenig Jodsäure, nur unterjodige Säure. Die so erhaltene Lösung ist farblos, und besitzt einen charakteristischen saffranähnlichen Geruch. Obwohl die auf diese Weise erhaltenen Lösungen von unterjodiger Säure sehr verdünnt sind, so geben sie doch nichtsdestoweniger alle charakteristischen Reaktionen.

Es wurde auch versucht, durch Schütteln von Quecksilberoxyd mit Jodwasser bei Gegenwart von freiem Jod zu konzentrierteren Lösungen zu gelangen, diese Versuche hatten jedoch keinen Erfolg, da die unterjodige Säure in grösserer Konzentration hiebei nicht entsteht, sondern statt ihrer Jodsäure. Die

Bedingungen zur Darstellung einer möglichst wenig Jodsäure enthaltenden Lösung von unterjodiger Säure sind: 1. Anwendung von Jodwasser. 2. Verwendung von nur sehr wenig und frisch gefälltem Quecksilberoxyd. 3. Schnelles Arbeiten bei tiefer Temperatur.

Die folgenden Versuche geben ein Bild über den Einfluss der verschiedenen Darstellungsweisen auf die Zusammensetzung der Lösung. Die Zahlen unter a, b und c haben dieselbe Bedeutung wie bei den früheren Versuchen.

Versuch A: Die unterjodige Säure wurde dargestellt durch Einwirkung von Jodwasser auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd bei 18° C. Die Titration zweier Proben von je 25 cc ergab: a = 0,7 b = 0,95 c = 2,0.

Versuch B: Die unterjodige Säure wurde dargestellt, durch Einwirkung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd auf Jodwasser und festes Jod bei 18° C. Die Titration zweier Proben von je 25 cc ergab: a = 0,6 b = 16,85 c = 18,0.

Versuch C: Die unterjodige Säure wurde dargestellt durch Einwirkung von Jodwasser auf Quecksilberoxyd, welches zuvor auf 300° erhitzt worden war, bei 18° C. Die Titration zweier Proben von je 25 cc ergab: a = 0,25 b = 1,7 c = 2,25.

Versuch D: Die unterjodige Säure wurde dargestellt durch Einwirkung von Jodwasser auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd bei 0° C. Die Titration zweier Proben von je 25 cc ergab: a = 0,6 b = 0,2 c = 1,8.

Diese Versuche zeigen, dass diejenige Lösung von unterjodiger Säure, welche durch Anwendung von Jodwasser und frisch gefälltem Quecksilberoxyd bei tiefer Temperatur erhalten wurde, am wenigsten Jodsäure enthielt.

Da sich durch Schütteln von Jodwasser mit Quecksilberoxyd eine jodsäurefreie unterjodige Säure nicht herstellen liess, so wurde, jedoch ohne Erfolg, die unterjodige Säure durch fraktionierte Destillation von der Jodsäure zu trennen versucht. Während der Destillation setzten sich im Kühler gelbe Nädelchen ab, welche sich nach einiger Zeit rot färbten und sich dadurch

als Quecksilberjodid kennzeichneten. Es wurde also hierbei die vielleicht nicht neue, interessante Beobachtung gemacht, dass Quecksilberjodid im Wasserdampfstrome flüchtig ist. Die unterjodige Säure lässt sich demnach weder durch Destillation von der Jodsäure trennen, noch sonst konzentrieren, sondern geht beim Sieden der Lösung quantitativ in Jodsäure über.

Dass diese Lösungen wirklich unterjodige Säure enthielten, geht daraus hervor, dass sie sie sich gegen Bikarbonatlösungen, sowohl als gegen natriumacetathaltige Essigsäure genau so verhielten, wie Hypojoditlösungen. Mit Jodkalium schieden sie ebenfalls freies Jod ab. Letzteres ist jedoch kein zwingender Beweis dafür, dass aus der freien unterjodigen Säure durch Jodkalium Jod ausgeschieden wird, da ja die allerdings stets, wenn auch nur in geringer Menge anwesende Jodsäure dies auch thut.

C. Über die Störung des Gleichgewichtes durch Änderung der Konzentration einer Komponente.

1. Störung des Gleichgewichtes durch Änderung der Konzentration der Hydroxyljonen.

Wird bei dem Gleichgewichte im Sinne der Gleichung No. 20 die Alkalikonzentration vermehrt, so vermindert sich dadurch, wie schon der blosse Augenschein lehrt, das freie Jod. Eine Verminderung der Konzentration der Hydroxyljonen bewirkt hingegen eine Vermehrung des freien Jods. Durch Säurezusatz wird, infolge der sehr starken Verminderung der Konzentration der Hydroxyljonen, das Jod aus dem Hypojodit quantitativ ausgeschieden. So wirkt z. B. auch die mit Natriumacetat versetzte Essigsäure.

Das Kaliumbikarbonat besitzt infolge seiner Hydrolyse eine Hydroxyljonenkonzentration, welche grösser ist als diejenige des Wassers. Es müssen daher bei Gegenwart von reinem Bikarbonat immer noch soviel Jod und unterjodige Säure bestehen bleiben, als dieser Hydroxyljonenkonzentration entspricht. Dies zeigen die folgenden Versuche:

Je 5 cc einer 0,01 n Jodlösung wurden bei Gegenwart von Bikarbonat mit 0,1 n Thiosulfat oder 0,1 n arseniger Säure titriert.

5 cc 0,1 n Jod + 20 cc $KHCO_3$ verbrauchten 3,2 cc 0,1 n Th.
5 cc 0,1 n Jod + 10 cc $KHCO_3$ verbrauchten 3,5 cc 0,1 n Th.
5 cc 0,1 n Jod + 20 cc $KHCO_3$ verbrauchten 4,95 cc 0,1 n As_2O_3

Das Kaliumbikarbonat ist als Salz einer starken Basis und einer schwachen Säure in ähnlicher Weise hydrolysiert wie das Cyankalium. Beim Cyankalium zeigte sich nun aber, dass obwohl der hydrolysierte Anteil mit zunehmender Verdünnung auch zunimmt, in konzentrierten Lösungen prozentual dennoch mehr Hydroxyljonen vorhanden sind, wie in verdünnteren Lösungen. Wie auch aus folgender von Shields [1]) herrührenden Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 8.

Normalität KCN	% Hydrolysiert	Normalität $\overline{OH}$
0,947	0,31	0,00293
0,234	0,72	0,00168
0,095	1,12	0,00106

Man ist also berechtigt zu sagen, dass durch Vermehrung des Bikarbonats die Hydroxyljonenkonzentration vermehrt und somit die Konzentration des freien Jods vermindert wird. Wodurch sich auch die Verluste bei der Titration mit Thiosulfat erklären lassen; da ja die unterjodige Säure nur ein Achtel des dem Hypojoditsauerstoff entsprechenden Thiosulfats verbraucht, während die arsenige Säure Jod und Hypojoditsauerstoff nach derselben Aequivalentgleichung verbraucht; weshalb denn auch bei der Titration mit arseniger Säure keine Verluste eintreten. Versetzt man Jodlösungen mit Bikarbonat und säuert wieder an, bevor man Thiosulfat zusetzt, so wird die unterjodige Säure wieder zerstört, und man erhält nun auch bei der Titration mit Thiosulfat richtige Werte.

Zu einem ganz ähnlichen Zustande, wie durch Versetzen von Jodlösungen mit Bikarbonat, gelangt man auch, wenn man

[1]) Shields. Z. f. phys. Chem. 12, 167.

eine Hypojoditlösung, welche von Hause aus einen Überschuss von Alkali enthielt, mit überschüssigem Bikarbonat versetzt. Dadurch erklären sich die scheinbaren Jodverluste bei den früheren analytischen Bestimmungen, und es ist jetzt auch verständlich, warum die Menge des abgeschiedenen Jods bis zu einem gewissen Grade von der Konzentration des Bikarbonats abhängt. Es stellt sich nämlich in jedem Falle eine durch das Gleichgewicht:

$$23)\quad \overline{HCO_3} + \overline{OH} \rightleftarrows \overline{CO_3} + HOH$$

bedingte Hydroxyljonenkonzentration ein, welche unter allen Umständen grösser ist, als die des Wassers. Dass nun eine Vermehrung der Bikarbonatkonzentration bei den früheren Versuchen einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf das Analysenresultat ausübte, ist nur natürlich, da ja der Überschuss an Bikarbonat immer sehr gross war. So schieden z. B. 25 cc einer 12 % Bikarbonatlösung aus 5 cc einer Hypojoditlösung 45 % des Hypojoditjods aus, während 25 cc einer 25 % Bikarbonatlösung aus 5 cc derselben Hypojoditlösung 54 % des Hypojoditjods ausgeschieden.

Ähnlich wie Bikarbonat wirken auf alkalische Hypojoditlösungen alle Salze, welche die Hydroxyljonenkonzentration vermindern können. Die folgende Tabelle zeigt die Wirkung einiger Salze. Es wurden je 5 cc derselben Hypojoditlösung möglichst rasch nach einander in je 25 cc der, in den Tabellen angegebenen Lösungen fliessen gelassen.

Tabelle 9.

Hypojoditlösung bereitet aus:

5 cc 0,05 n J + 5 cc 0,5 n KOH + 40 cc H_2O

	30 % $NaC_2H_3O_2$ 0,02 n $C_2H_4O_2$	Molekulare Lösung von: $ZnSO_4$ *)	Na_2HPO_4	$KHCO_3$	Gesättigte Boraxlösung
ausgeschiedenes Hypojoditjod:	99 %	90,5 %	2,1 %	45 %	13,5 %

*) Die Wirkung des $ZnSO_4$ könnte auch von der hydrolytischen Spaltung des Zinkhypojodits herrühren.

Schwicker hat gefunden, dass alle diese Salze ungefähr dieselbe Menge Jod aus Hypojoditlösungen abscheiden, dies rührt davon her dass er die Titrationen mit arseniger Säure ausführte, welche wie schon früher gezeigt wurde, Jod und Hypojoditsauerstoff nach derselben Aequivalentgleichung verbraucht.

2. Störung des Gleichgewichtes durch Änderung der Konzentration der Jodjonen.

Es wurde schon weiter oben gezeigt, dass die Jodkaliumkonzentration der Lösung die Menge des freien Jods bestimmt, welche sich im Gleichgewichte mit unterjodiger Säure in der Lösung befindet. In ganz derselben Weise beeinflusst Jodkalium auch die durch Bikarbonat aus Hypojoditlösungen abgeschiedenen Jodmengen. Setzt man also Jodkalium zu der Bikarbonatlösung, so wird, wenn wir die auf die Hydroxyljonenkonzentration wirkenden Einflüsse konstant halten, die Menge des aus Hypojoditlösungen abgeschiedenen Jods vermehrt. Bei diesen Versuchen musste auch schon mit der Umwandlung des Hypojodits in Jodat gerechnet werden. Diese wird aber später behandelt, und der Einfluss dieser Umwandlung wurde bei diesen Versuchen nur dadurch berücksichtigt, dass die Proben möglichst gleichzeitig den Hypojoditlösungen entnommen wurden.

Tabelle 10.

Je 25 cc einer, bei 4° C. frisch bereiteten Lösung von unterjodiger Säure wurden in die in der ersten Kolonne angegebenen Flüssigkeiten fliessen gelassen, und wie gewöhnlich analysiert.

	a	b	c
25 cc $KHCO_3$ + 1 gr KJ	0,7	1,55	4,1
25 cc $KHCO_3$ + 3 gr KJ	1,7	1,90	—
25 cc $KHCO_3$ + 10 gr KJ	1,7	2,10	—

Tabelle 11.

Je 25 cc einer Hypojoditlösung bereitet aus: 5 cc 0,5 n J + 5 cc 0,5 n KOH + 40 cc H_2O wurden in die in der ersten Kolonne angegebenen Flüssigkeiten fliessen gelassen und das ausgeschiedene Jod titriert.

25 cc $KHCO_3$ + 0 gr KJ schieden Jod aus entspr. 3,6 cc 0,01 n Th.
25 cc $KHCO_3$ + 1 gr KJ schieden Jod aus entspr. 4,8 cc 0,01 n Th.
25 cc $KHCO_3$ + 3 gr KJ schieden Jod aus entspr. 5,7 cc 0,01 n Th.
25 cc $KHCO_3$ + 10 gr KJ schieden Jod aus entspr. 5,8 cc 0,01 n Th.

Der Einfluss der Konzentration der Jodjonen auf das Gleichgewicht lässt sich auch sehr gut colorimetrisch verfolgen. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe gleich grosser Glaszylinder mit je 100 cc Jodjodkaliumlösung von bekanntem, und stetig abnehmendem Jodgehalt in einer Reihe auf einer weissen Unterlage aufgestellt, um als Vergleichskala zu dienen. Dann wurden aus je 25 cc 0,05 n J + 5 cc 0,5 n KOH, drei Hypojoditlösungen hergestellt und der Reihe nach mit 1 gr, 3 gr und 10 gr Jodkalium versetzt, in gleiche Cylinder gebracht wie die Vergleichslösungen, und auf 100 cc verdünnt.

Zu den in untenstehender Tabelle angegebenen Zeiten nach dem Vermischen wurde dann in den Hypojoditlösungen die Menge des jeweilen vorhandenen freien Jods kolorimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle No. 12 zusammengestellt, wobei die Zahlen gr freies Jod in 100 cc Lösung bedeuten.

Tabelle 12.

Die Hypojoditlösung enthielt:	Gehalt der Lösung an freiem Jod nach:				
	1 Min.	10 Min.	20 Min.	30 Min.	40 Min.
1 gr KJ	0,005	0,001	0,0005	0,0003	—
3 gr KJ	0,009	0,0015	0,0009	0,0006	0,0003
10 gr KJ	0,016	0,006	0,0035	0,0025	0,0015

3. Störung des Gleichgewichtes durch Änderung der Konzentration der Hypojoditjonen.

Wird die Konzentration der OJ - Jonen vermindert, während die Konzentration der Jodjonen konstant bleibt, so muss auch die Konzentration des freien Jods in der Lösung vermindert werden. Die Umwandlung des Hypojodits zu Jodat vermindert die Konzentration der OJ - Jonen einer Hypojoditlösung fortwährend, es muss daher, wie auch schon frühere Beobachter gefunden haben, die Menge des freien Jods in dem Masse abnehmen, wie das Hypojodit zu Jodat umgewandelt wird. Dieser Einfluss ist auch aus der Tabelle No. 12 deutlich zu ersehen.

V. Theorie der chemischen Jodatbildung.

Schönbein hatte die Umwandlung des Hypojodits zu Jodat in folgender Weise formuliert.

$$24)\quad 3\,KOJ = KJO_3 + 2\,KJ$$

Dass die Hypojoditlösungen bei höherem Alkaligehalt beständiger sind, war früher schon beobachtet worden, ohne dass jedoch hierfür eine befriedigende Erklärung gegeben werden konnte. Die Schönbein'sche Gleichung wurde dann auch von den späteren Forschern beibehalten, und Schwicker hatte auf Grund dieser Gleichung die Reaktionskonstante als diejenige einer Reaktion dritter Ordnung berechnet, und zwar für den Fall dass die Hypojoditlösung überschüssiges Jod enthielt; war aber Alkali im Überschuss, so erwies sich nach Schwicker die Reaktion als bimolekular.

Förster und Jorre [1]) zeigten nun, dass die Hypochlorite durch die freie, unterchlorige Säure zu Chlorat oxydiert werden im Sinne der Gleichung:

$$25)\quad 2\,HOCl + KOCl = KClO_3 + 2\,HCl$$

[1]) Förster und Jorre, Journ. f. prakt. Chem. 59, 58.

Die so entstehende Salzsäure scheidet nun aus dem Hypochlorit neue unterchlorige Säure ab; deren Konzentration bleibt also während der ganzen Dauer der Reaktion konstant.

In ganz analoger Weise kann nun auch die Umwandlung des Hypojodits zu Jodat formuliert werden:

$$26)\quad 2\,HOJ + KOJ = KJO_3 + 2\,HJ$$

Wie wir gesehen haben, bleibt bei der in saurer Lösung verlaufenden Chloratbildung die Konzentration der unterchlorigen Säure konstant. Die Jodatbildung geht jedoch in alkalischer Lösung vor sich, wobei die Konzentration der unterjodigen Säure nur von der Hydrolyse des Hypojodits abhängt, also keineswegs während des Reaktionsverlaufs konstant bleibt. Die dynamische Behandlung dieses Problems ist daher wohl nicht so einfach wie Schwicker es sich gedacht hatte. Wir haben nun schon früher gesehen, dass die Hypojodite in weitgehendem Masse hydrolytisch gespalten sind. Es besteht also bereits in alkalischer Lösung die Möglichkeit, dass das Hypojodit der Oxydation der unterjodigen Säure unterliegt. Macht man nun die Annahme, dass die Geschwindigkeit der Einwirkung der unterjodigen Säure auf das Hypojodit eine sehr grosse ist, so lässt sich leicht ein Einblick in den Verlauf der Jodatbildung und die sie bestimmenden Faktoren gewinnen.

Bei der Hydrolyse von Salzen starker Basen und schwacher Säuren gilt ganz allgemein die Beziehung:

$$\frac{C_{Säure} \cdot C_{Basis}}{C_{Salz}} = \text{konst.}$$

Wird also die Konzentration des Alkalis vermehrt, so muss die Konzentration der freien unterjodigen Säure, vorausgesetzt dass die Konzentration des Salzes konstant bleibe, vermindert, und deshalb die Umwandlung des Hypojodits zu Jodat verzögert werden.

Diese Theorie lässt also den Einfluss des Alkaligehaltes auf die Beständigkeit der Hypojoditlösungen, welcher bisher nicht erklärt werden konnte, voraussagen; wie sich daraus auch noch folgendes ergiebt:

Temperaturerhöhung bewirkt ganz allgemein eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, sie bewirkt aber auch eine Verstärkung der Hydrolyse. Es ist also bei höherer Temperatur relativ mehr freie unterjodige Säure in Lösung, welche abgesehen von der Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung, lediglich durch ihre grössere Konzentration die Umwandlung des Hypojodits zu Jodat beschleunigen müsste.

Wie F. Förster[1]) gezeigt hat, wird auch durch Vergrösserung der Chloridkonzentration die Geschwindigkeit der Chloratbildung erheblich gesteigert. Es war daher zu erwarten, dass in ganz analoger Weise ein hoher Jodidgehalt ebenfalls eine wesentliche Steigerung der Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypojodits bewirke; wie dies auch thatsächlich immer beobachtet werden konnte. Die folgenden Versuche erläutern diese zum Teil schon bekannten Verhältnisse.

Einfluss der Alkalität.

Drei, nur in Bezug auf den Alkaliüberschuss verschiedene, bei 0° C. bereitete Hypojoditlösungen, von der in den Tabellen angegebenen Zusammensetzung; wurden zu verschiedenen Zeiten auf ihren Gehalt an Jodatsauerstoff untersucht. Die Resultate, ausgedrückt in mgr Jodatsauerstoff pro 100 cc, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 13.

Hypojoditlösung aus:	100 cc der Lösung enthalten mgr Jodatsauerstoff nach:					
	1 Min.	5 Min.	15 Min.	30 Min.	60 Min.	180 Mn.
10 cc 0,1 n J + 0 cc H_2O + 40 cc 0,5 n KOH	0,4	0,7	—	1,04	2,24	2,75
10 cc 0,1 n J + 10 cc H_2O + 20 cc 0,5 n KOH	0,48	0,88	0,96	1,20	2,40	3,84
10 cc 0,1 n J + 35 cc H_2O + 5 cc 0,5 n KOH	0,64	0,96	1,04	1,52	2,64	5,20

Wenn alles in Jodat umgewandelt ist. enthalten 100 cc der Lösung 7,9 mgr Jodatsauerstoff in 100 cc.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 63, 141.

Diese Tabellen bestätigen, dass in der That durch Erhöhung des Alkaligehaltes die Geschwindigkeit der Jodatbildung erheblich vermindert wird.

Einfluss der Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypojodits ist aus folgender Tabelle ersichtlich. Drei, aus je (10 cc 0,05 n J + 35 cc H_2O + 5 cc 0,5 n KOH) aber bei verschiedener Temperatur bereitete Hypojoditlösungen wurden zu den angegebenen Zeiten auf ihren Gehalt an Jodatsauerstoff untersucht. Die Zahlen der Tabelle bedeuten auch in diesem Falle mgr Jodatsauerstoff pro 100 cc.

Tabelle 14.

Temperatur	100 cc der Lösungen enthalten mgr Jodatsauerstoff nach:			
	3 Min.	7 Min.	30 Min.	60 Min.
4° C.	—	0,24	1,40	3,80
18° C.	0,95	1,76	5,20	6,40
30° C.	1,92	4,00	6,40	6,80

Wenn alles Hypojodit in Jodat umgewandelt ist, enthalten 100 cc der Lösung 7,8 mgr Jodatsauerstoff.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass durch Temperaturerhöhung die Jodatbildung ausserordentlich beschleunigt wird.

Einfluss des Joditgehaltes.

Aus je (20 cc 0,05 n J + 20 cc H_2O + 10 cc 0,5 n KOH) wurden bei 0° C. vier Hypojoditlösungen bereitet, und der Reihe nach mit 6 gr, 12 gr und 25 gr Jodkalium versetzt. Diese Lösungen wurden sodann zu den in nachstehender Tabelle angegebenen Zeiten, von der Vermischung an gerechnet, auf ihren Gehalt an Jodatsauerstoff untersucht. Die Resultate, ausgedrückt in mgr Jodatsauerstoff pro 100 cc, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 15.

KJ-Gehalt	100 cc der Lösungen enthalten mgr Jodatsauerstoff nach:				
	1 Min.	5 Min.	45 Min.	60 Min.	210 Min.
0 gr	0,8	1,2	5,6	7,2	12,0
6 gr	2,0	7,6	9,6	13,6	14,7
12 gr	3,2	9,6	10,8	14,0	14,8
25 gr	5,2	10,4	11,6	14,1	14,8

Wenn alles in Jodat umgewandelt ist, enthalten 100 cc der Lösung 14,85 mgr Jodatsauerstoff.

Diese Tabelle zeigt, dass auch mit zunehmendem Jodkaliumgehalt der Lösung, die Umwandlung des Hypojodits zu Jodat sehr beschleunigt wird.

Die in Figur 1 und 2 dargestellten Kurven geben ein anschauliches Bild des zeitlichen Verlaufs der Umwandlung von Hypojodit in Jodat. Die Werte für den in 100 cc enthaltenen Jodat und Hypojoditsauerstoff sind als Ordinaten, die zugehörigen Zeiten der Probeentnahme als Abscissen aufgetragen. Die erste Figur wurde erhalten mit einer Hypojoditlösung aus (20 cc 0,05 n J + 10 cc 0,5 n KOH + 20 cc H_2O), die zweite Figur mit derselben Lösung, die aber noch 25 gr Jodkalium enthielt.

Fig. 1.

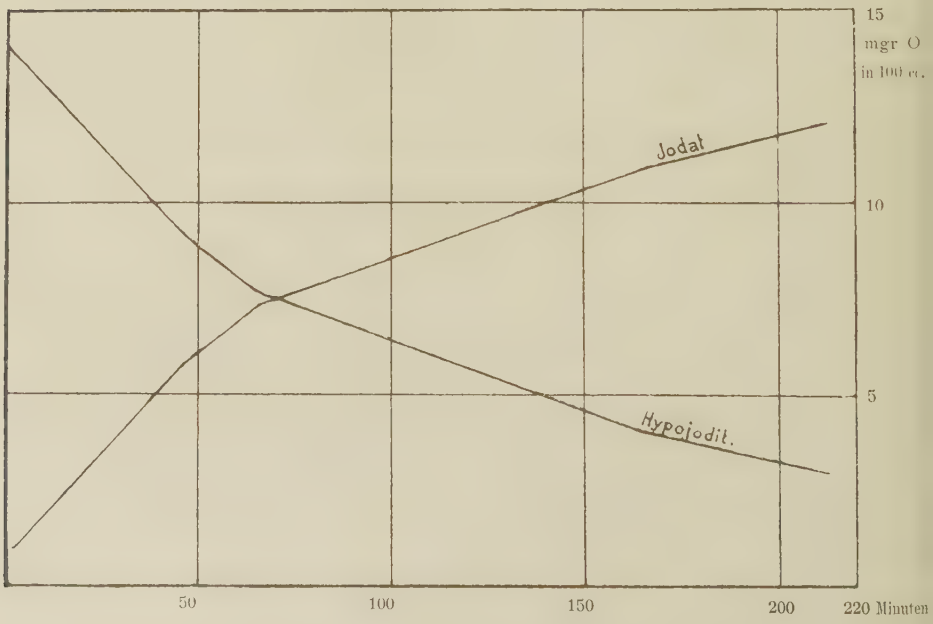
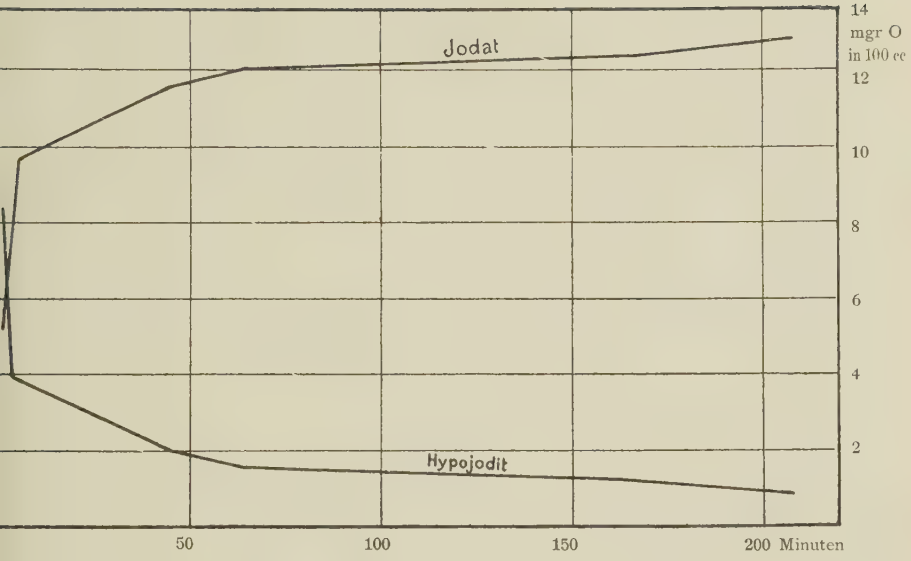


Fig. 2.



Über die Umwandlungsgeschwindigkeit der freien unterjodigen Säure.

Die freie unterjodige Säure ohne Hypojodit ist ähnlich, wie die freie unterchlorige Säure, die kein Hypochlorit enthält, ziemlich beständig. Es wurde bei 3° C. aus Jodwasser eine Lösung von unterjodiger Säure bereitet, und zu den in untenstehender Tabelle angegebenen Zeiten auf ihren Gehalt an Jodatsauerstoff untersucht, die Resultate sind ausgedrückt in mgr Sauerstoff pro 100 cc.

Tabelle 16.

	Zusammensetzung der Lösung nach:			
	2 Min.	15 Min.	40 Min.	210 Min.
Jodatsauerstoff:	0,32	0,38	0,385	0,425
Hypojoditsauerstoff:	1,68	1,62	1,61	1,575

Diese Tabelle zeigt, dass hypojoditfreie Lösungen von unterjodiger Säure bei niedriger Temperatur verhältnismässig recht beständig sind.

Wenn man Bikarbonat auf Hypojoditlösungen einwirken lässt, so rührt der noch in der Lösung vorhandene Hypojoditsauerstoff nur von freier unterjodiger Säure her. Infolge der relativ grossen Beständigkeit der unterjodigen Säure bleibt seine Konzentration längere Zeit unverändert, wie aus folgendem Versuche zu ersehen ist. Einer frisch bereiteten Hypojoditlösung aus: 20 cc 0,05 n J + 70 cc H_2O + 10 cc 0,5 n KOH wurden unmittelbar nacheinander 5 Proben von je 5 cc entnommen, und in 25 cc Bikarbonatlösung fliessen gelassen. Die Lösungen wurden bis zur Titration verschieden lang stehen gelassen. Die Ergebnisse der Titration finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 17.

	Titration nach:				
	1 Min.	5 Min.	20 Min.	35 Min.	60 Min.
a:	2,85	2,85	2,80	2,85	2,85
b:	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Diese Tabelle lehrt, dass während einer Stunde die mit dem Bikarbonat im Gleichgewichte stehende unterjodige Säure ihre Konzentration nicht verändert hatte. Es ergiebt sich daraus, dass durch kürzeres Stehenlassen der mit Bikarbonat versetzten Hypojoditlösung vor der Titration, die Resultate der Titration nicht beeinflusst werden.

VI. Einwirkung neutraler Oxydationsmittel auf Jodkalium.

Wirken neutrale Oxydationsmittel auf neutrale Jodkaliumlösungen ein, so wird dadurch freies Jod gebildet. Der Sauerstoff geht in den Jonenzustand über, und bildet O- bezw. OH-Jonen. Diese Reaktion führt demnach ebenfalls zu dem Gleichgewichte zwischen Jod, Alkali und unterjodiger Säure. In diesem Sinne wirken auf Jodkaliumlösungen: Luftsauerstoff, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd.

Die Einwirkung des Luftsauerstoffs ist schon früher erwähnt worden.

Die Einwirkung des Ozons auf Jodkaliumlösungen ist schon lange zur quantitativen Bestimmung des Ozons verwendet worden. G. Ackermann [1]) wies nun auf die Verschiedenheit der Resultate hin, welche die Ozonbestimmungen ergaben, je nachdem man das Ozon auf neutrale oder saure Jodkaliumlösungen einwirken liess. O. Brunck [2]), welcher sich neuerdings mit der quantitativen Ozonbestimmung beschäftigte und, in dessen Arbeit auch weitere Litteraturangaben hierüber zu finden sind, erhielt, wenn er Ozon auf neutrale Jodkaliumlösungen einwirken liess, dann ansäuerte, und hernach mit Thiosulfat titrierte, immer weniger Jod, wie bei der Einwirkung des Ozons auf saure Jodkaliumlösungen. Diese Verluste erklärt sich Brunck durch die Einwirkung von Kaliumsuperoxyd bezw. Kaliumtetroxyd auf Jod unter Sauerstoffentwicklung. Brunck hat nun nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Ozon auf neutrale Jodkaliumlösungen thatsächlich Kaliumsuperoxyd entsteht. Das Kaliumsuperoxyd kann nun aber mit dem Lösungswasser unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd reagieren [3]), und die von Brunck beobachteten Verluste lassen sich daher in ungezwungener Weise durch die Einwirkung des derart entstandenen Wasserstoffsuperoxyds auf die unterjodige Säure bezw. auf das Hypojodit erklären.

Die Frage nach der Einwirkung von neutralem Wasserstoffsuperoxyd auf neutrale Jodkaliumlösungen ist nun von E. Schöne [4]), entgegen der Ansicht von Schönbein und anderen, dahin entschieden worden, dass Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium auch in verdünnter Lösung auf einander reagieren. Versetzt man eine neutrale Jodkaliumlösung mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd, so färbt sich die Lösung zuerst schwach braun, und hernach tritt eine lebhafte Sauerstoffentwicklung ein, erst wenn die Lösung ungefähr auf 0,002 n verdünnt wird, lässt sich die Sauerstoffentwicklung nicht mehr mit Sicherheit von blossem Auge kon-

[1]) G. Ackermann, Chem. Zeitg. 1900, 235.
[2]) O. Brunck. B. 1900, 1832.
[3]) H. T. Calvert, Z. phys. Chem. 38, 513.
[4]) E. Schöne, Ann. d. Chem. 195, 228.

statieren. Die Reaktion geht jedoch auch in höherer Verdünnung, wenn auch sehr langsam, so lange weiter, bis alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht ist. Diese Reaktion erfordert, wie auch schon früher hervorgehoben wurde, eine gewisse Zeit, während selbst die verdünntesten Hypojoditlösungen momentan Sauerstoff entwickeln. Die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Jodkalium lässt sich folgendermassen formulieren:

$$27)\quad H_2O_2 + 2\,KJ = 2\,KOH + J_2$$

Diese Reaktion führt also wiederum zu dem Gleichgewichte zwischen Jod, Alkali, und unterjodiger Säure. Die unterjodige Säure bezw. das Hypojodit kann dann mit dem überschüssigen Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung im Sinne der Gleichung

$$28)\quad KOJ + H_2O_2 = H_2O + KJ + O_2$$

weiter reagieren, und es wird dabei alles ursprünglich verbrauchte Jodkalium wieder zurückgebildet. E. Schöne stellte nun die Ansicht auf, dass durch das Wasserstoffsuperoxyd das Jodkalium zu Kaliumsuperoxyd oxydiert werde. Dieses soll dann mit dem Jod unter Sauerstoffentwicklung im Sinne folgender Gleichung reagieren:

$$29)\quad J_2 + K_2O_2 = 2\,KJ + O_2$$

Dies ist jedoch eine unnötige Annahme, da es sich auch hier bei der scheinbar katalytischen Einwirkung von Jodkalium auf Wasserstoffsuperoxyd offenbar um eine Reaktion der unterjodigen Säure handelt. Dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodkalium, wie Brunck zeigte, kein Jodat entsteht, erklärt sich dadurch, dass die Reaktion zwischen Hypojodit und Wasserstoffsuperoxyd eine momentan verlaufende ist, während die Jodatbildung Zeit beansprucht.

Da Wasserstoffsuperoxyd das Jod aus Jodid stets in Freiheit setzt, so kann nicht umgekehrt Jod auf Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung einwirken; was auch folgender Versuch zeigt: Es wurden je 25 cc 0,01 n Jodlösung und 0,01 n

Wasserstoffsuperoxyd zusammengegossen und in einem Glascylinder längere Zeit stehen gelassen. Zum kolorimetrischen Vergleiche befand sich in einem ähnlichen Cylinder eine Lösung, welche an Stelle des Wasserstoffsuperoxyds reines Wasser enthielt. Nach mehrtägigem Stehen war jedoch ein Unterschied in der Färbung beider Lösungen nicht zu konstatieren.

In alkalischer Lösung dagegen, wirken Jod und Wasserstoffsuperoxyd im Sinne folgender Aequivalentgleichung aufeinander ein:

$$30)\quad J_2 + H_2O_2 = 2\,HJ + O_2$$

G. Lunge hat diese Reaktion analytisch verwertet, indem er darauf eine Methode zur gasanalytischen Bestimmung von Jodlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd gründete. Diese Reaktion widerspricht jedoch der obigen Ansicht nicht, da immer, wenn Jod und Hydroxyljonen zusammentreffen, unterjodige Säure gebildet wird, welche dann mit dem Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung nach Gleichung No. 28 reagieren kann.

Nun versteht man auch die Rolle des Bikarbonats bei der Titration des Jods mit Wasserstoffsuperoxyd; denn dieses wirkt auch hier als Alkali, und bildet unterjodige Säure, welche dann mit dem Wasserstoffsuperoxyd im Sinne der Gleichung No. 28 reagieren kann.

Will man nun bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodlösung bei Gegenwart von Bikarbonat richtige Werte erhalten, so darf nur ein ganz geringer Jodüberschuss angewendet werden, weil sonst das überschüssige Jod durch das Bikarbonat teilweise in unterjodige Säure übergeführt würde, und dann durch Einwirkung auf das bei der Titration verwendete Thiosulfat in der früher besprochenen Weise Jod-Verluste verursachen könnte.

II. TEIL.

ÜBER DIE JODKALIUM-ELEKTROLYSE.

Einleitung.

N. Lewin [1]) hat zuerst über die Elektrolyse der Jodide eine grössere Arbeit veröffentlicht. Er elektrolysirte jedoch ausschliesslich ohne Diaphragma, und verfolgte im wesentlichen nur die Jodatbildung; das Hypojodit wurde von ihm nur in wenigen Fällen mit Wasserstoffsuperoxyd qualitativ nachgewiesen. Zur Zeit der Veröffentlichung dieser Arbeit war der von E. Müller [2]) vorgeschlagene Chromatzusatz, durch den man sich von der kathodischen Reduktion unabhängig machen kann, noch nicht bekannt. Die Reduktionserscheinungen treten daher bei den Lewin'schen Versuchen in den Vordergrund, und die theoretischen Schlussfolgerungen beziehen sich hauptsächlich auf die kathodischen Vorgänge, ohne die für die Jodidelektrolyse doch allein charakteristischen anodischen Vorgänge besonders zu berücksichtigen. Die Resultate der Lewin'schen Arbeit sind im wesentlichen folgende: 1. Durch Temperaturerhöhung wird das Hypojodit sehr stark vermindert, und die Stromausbeute nimmt ab. 2. In neutralen Bädern ist der Einfluss der Konzentration nicht bedeutend. In alkalischen Bädern steigt dagegen die Ausbeute mit der Jodidkonzentration. 3. Durch erhöhten Alkaligehalt wird die Ausbeute vermindert, dabei soll auch das Hypojodit verschwinden! 4. Hohe anodische, und geringe kathodische Stromdichte bewirken eine starke Reduktion des gebildeten Jodats, während durch Anwendung hoher Stromdichte an der Kathode die Reduktion auf ein Minimum beschränkt werden kann.

[1]) N. Lewin, Dissertation Berlin 1898.
[2]) E. Müller, Z. f. El. Chem. 5, 469.

E. Müller [1]) elektrolysirte Jodkalium und Kaliumjodat, und durch den von ihm vorgeschlagenen Chromatzusatz zur Verhinderung der Kathodischen Reduktion ist es ihm gelungen, Jodat in fast theoretischer, und Perjodat in erheblicher Ausbeute zu erhalten. Die Elektrolyse von Jodaten ohne Chromatzusatz und ohne Diaphragma führt, wie aus den entsprechenden Versuchen von F. Förster und E. Müller zu ersehen ist, zu einem konstanten Verhältnisse zwischen Jodkalium und Kaliumjodat, das nur von der Stromdichte abhängt. Nach Erreichung dieses Zustandes besteht die Stromarbeit lediglich darin, dass das Jodkalium, welches an der Anode in Jodat übergeführt wird, an der Kathode wieder zu Jodid reduziert wird.

Die nachstehend beschriebenen Versuche unterscheiden sich nun von den Lewin'schen dadurch:

1. Dass die kathodische Reduktion ausgeschlossen war. Dies ermöglichte das Studium der für die Jodidelektrolyse allein charakteristischen anodischen Vorgänge.

2. Dass sie auf längere Zeit, und zum Teil bis beinahe zum Verschwinden des Jodids ausgedehnt wurden. Dadurch war es möglich, über den Verlauf der Elektrolyse ein vollständiges Bild zu gewinnen. Lewin's Versuche dauerten hingegen nur 1 bis 2 Stunden.

Da die Verhinderung der kathodischen Reduktion durch Chromatzusatz nicht in allen Fällen eine absolut vollständige ist, so wurden namentlich da, wo die äusserst zersetzlichen Hypojodite ins Auge gefasst werden sollten, die Versuche unter Anwendung eines Diaphragmas ausgeführt. Die Versuche zerfallen demnach in zwei Reihen:

1. Versuche mit Diaphragma, in offener Zelle, und ohne gasanalytische Verfolgung des Reaktionsverlaufs, zum Studium der Hypojoditbildung.

2. Versuche ohne Diaphragma, mit Chromatzusatz, und gasanalytischer Verfolgung des Reaktionsverlaufs zum Studium der Jodatbildung und der anodischen Sauerstoffentwicklung.

[1]) E. Müller, Z. f. El. Chem. 5, 469.

Experimenteller Teil.

I. Versuche mit Diaphragma.

Bei diesen Versuchen wurde im Anodenraum die Bildung von Hypojodit, und seine Umwandlung in Jodat mit Hilfe der im ersten Teile dieser Arbeit angegebenen Methode quantitativ verfolgt. Lewin hatte sich damit begnügt, das Hypojodit in einigen Fällen qualitativ nachzuweisen.

Die in schwach alkalischen, wie auch in verdünnten neutralen Jodidlösungen an der Anode sehr leicht auftretende Jodabscheidung, bereitete anfänglich experimentelle Schwierigkeiten. Ebenso schwierig war es im ganzen Anodenraume eine völlig gleichmässige Hypojoditkonzentration zu erzielen.

1. Versuchsanordnung.

In dem Bestreben, in der Versuchszelle eine möglichst gleichmässige Stromdichte zu erzielen, und um in der Lage zu sein, die Temperatur an der Anode genau regulieren zu können, wurden diese Versuche anfänglich in einem Apparate ausgeführt, dessen Anode eine Platinschale bildete, die zugleich zur Aufnahme der Anodenflüssigkeit diente. Als Kathode diente ein calottenförmiges Platinblech, welches mittelst einer Thonzelle vom Anodenraume getrennt war. Es liess sich aber bei dieser Versuchsanordnung trotz Anwendung der verschiedenartigsten Rührvorrichtungen nicht vermeiden, dass sich nach einiger Zeit am oberen Rande der Anodenflüssigkeit Jod abschied, weshalb dann die analytischen Hypojodit- und Jodatbestimmungen unbrauchbare Werte ergaben. Zur Vermeidung dieses Übelstandes ist es erforderlich, dass die Flüssigkeit in der Nähe der Anode in intensivster Weise durchmischt werden kann, und dass die Anode dauernd und vollständig von der Flüssigkeit bedeckt sei.

Diesen Anforderungen genügt die nachfolgend beschriebene, und bei allen hier mitgeteilten Versuchen verwendete Versuchsanordnung, welche sich gut bewährt hat.

Den Anodenraum bildete ein Becherglass von 9 cm Höhe und 7 cm Durchmesser, als Kathodenraum diente eine cylindrische Thonzelle von 3 cm innerem Durchmesser und 2 mm Wandstärke. Als Kathode diente eine Spirale aus Platindraht. Als Anode diente ein Cylinder aus Platindrahtnetz, wie solche zur Elektroanalyse nach Cl. Winkler verwendet werden. Der Durchmesser des Cylinders betrug 4,5 cm, seine Höhe 5 cm. Die Anode konnte in einer Glasführung von Hand auf und ab bewegt werden, doch nur so, dass dabei der Cylinder immer von der Flüssigkeit bedeckt war. Die Anode wurde während der Versuchsdauer ununterbrochen in Bewegung gehalten, wobei mir, da ich mich mit den Analysen beschäftigte, der Laboratoriumsdiener behilflich war. In den Anodenraum tauchte ausserdem noch das Rohr eines Rührwerkes nach Mylius und Fromme [1]), welches zur Erhöhung der Wirkung oben eine Erweiterung trug.

Die Zelle war mit einem Kupfervoltameter mit Füllung nach Oettel und mit einem Milliamperemeter im gleichen Stromkreis eingeschaltet. Im Nebenschluss über den beiden Elektroden war ein Voltmeter geschaltet. Die Temperatur wurde direkt im Anodenraume gemessen. Sofern die Versuche bei niedriger Temperatur ausgeführt wurden, steckte die Zelle in zerstampftem Eis oder in einer Kältemischung, welche sich in einem Kasten befand, dessen hohle Wände mit Schafwolle gefüllt waren [2]). Die Versuche bei höherer Temperatur wurden in einem Wasserbade ausgeführt.

2. *Arbeitsweise.*

Der Kathodenraum wurde mit 50 cc, und der Anodenraum mit 200 cc derselben Flüssigkeit beschickt, und hernach der Elektrolyt unter Umrühren auf die Versuchstemperatur gebracht. Unmittelbar vor dem Einschalten des Stromes wurde auch die

[1]) Mylius u. Fromme, Zeitschr. f. anorg. Chemie 9, 160.
[2]) Hempel, B. 1898, 2993.

Anode in Bewegung gesetzt. Während der ganzen Versuchsdauer wurden aus der Anodenflüssigkeit Proben entnommen, und darin das Hypojodit und das Jodat bestimmt. Zu den angegebenen Zeiten wurden zwei Proben von je einem cc entnommen, und davon die eine in 25 cc Kaliumbikarbonatlösung, die andere in 25 cc Kaliumbisulfatlösung, welche sich in vorher bereit gestellten Erlenmeyer-Kölbcken befanden, fllessen gelassen. Die zwei Proben wurden möglichst schnell nacheinander, und immer an derselben Stelle der Zelle entnommen, die zuerst entnommene Probe wurde immer in die Kaliumbikarbonatlösung fliessen gelassen.

Die Titrationen wurden möglichst rasch nach der Probeentnahme und durchgängig mit 0,01 n Thiosulfat ausgeführt.

Aus den angestellten Vorversuchen hatte sich ergeben, dass ähnlich wie die Hypochloritkonzentration bei der Chloralkali-Elektrolyse, auch die Hypojoditkonzentration bei der Elektrolyse des Jodkaliums nach einiger Zeit konstant bleibt. Die Versuche wurden daher solange fortgesetzt, dass die Konstanz des Hypojoditgehaltes mindestens während einer Stunde verfolgt werden konnte.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Anodenflüssigkeit in einen Messkolben gespült, und bis zur Marke verdünnt, davon ein aliquoter Teil genommen, mit der Kaliumbisulfatlösung angesäuert, wenn nötig mit Jodkalium versetzt, und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Zu dem auf diese Weise ermittelten Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde noch derjenige, der während der Elektrolyse entnommenen Proben hinzugezählt. Aus dem derart ermittelten Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff, und dem im Kupfervoltameter abgeschiedenen Kupfer, wurde die Stromausbeute ermittelt.

Die Kathodenflüssigkeit konnte vernachlässigt werden, indem sich darin nie aktiver Sauerstoff nachweisen liess.

Zu den Elektrolysen wurde nur reinstes Kalihydrat (von Merk) angewandt, da es sich zeigte, dass das gewöhnliche Kalihydrat Kaliumsuperoxyd enthält, welches aus Jodkalium Jod abscheidet, wodurch genaue quantitative Bestimmungen von Hypojodit und Jodat unmöglich werden.

3. Einfluss des Jodidgehaltes.

Um den Einfluss festzustellen, welchen der Gehalt des Elektrolyten an Jodkalium auf die sich ergebende Hypojoditkonzentration ausübt, wurden die Elektrolysen No. 1 bis 3 mit Jodidkonzentrationen von 0,3 n, n, und 3 n, im übrigen aber unter völlig analogen Versuchsbedingungen ausgeführt.

(S. Elektrolyse No. 1 bis 3).

Wie schon im ersten Teile dieser Arbeit festgestellt wurde, beschleunigt ein hoher Jodidgehalt die Umwandlung des Hypojodits in Jodat ausserordentlich. Bei den Elektrolysen No. 1 bis 3 sind nun Stromstärke, Alkalität, und Temperatur, demnach auch die Bildungsgeschwindigkeiten von Hypojodit dieselben. Steigt aber infolge des erhöhten Jodidgehaltes die Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypojodits, dann muss naturgemäss der Hypojoditgehalt des Elektrolyten bei einem niedrigeren Werte konstant bleiben.

Elektrolyse Nr. 1.

Lösung: $KOH = \frac{n}{1}$, $KJ = \frac{n}{3}$ (Anodenflüssigkeit 200 cc, Kathodenflüssigkeit 50 cc).

Temperatur: 0° C. — Stromstärke: 0,3 Amp. — Spannung: 2,0 bis 2,2 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,0	0,05	—	0,20	1,60	—
2	—	0,10	—	0,30	2,40	—
4	2,0	0,12	—	0,45	3,60	—
8	—	0,20	0,02	0,85	6,55	0,16
15	2,0	0,35	0,20	1,55	10,50	1,60
30	2,1	0,50	1,15	3,00	14,80	9,20
45	—	0,55	2,55	4,45	15,20	20,40
60	2,2	0,50	4,20	6,00	14,40	33,70
75	—	0,50	5,60	7,40	14,40	44,80
105	2,2	0,50	8,60	10,35	14,10	69,00

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,743 gr Kupfer entsprechend 0,188 gr O. Der Elektrolyt enthält 0,187 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **99,9%**.

Elektrolyse Nr. 2.

Lösung: KOH = $\frac{n}{1}$, KJ = $\frac{n}{1}$ (Anodenflüssigkeit 200 cc, Kathodenflüssigkeit 50 cc).

Temperatur: 0° C. — Stromstärke: 0,3 Amp. — Spannung: 2,0 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,0	0,05	—	0,20	1,6	—
2	2,0	0,10	—	0,30	2,4	—
4	2,0	0,15	—	0,45	3,6	—
8	2,0	0,25	0,05	0,90	6,8	0,4
15	2,0	0,45	0,35	1,85	10,4	2,8
30	2,0	0,45	1,55	2,90	10,8	12,4
45	2,0	0,45	2,90	4,30	11,2	23,2
60	2,0	0,45	4,55	5,85	10,4	36,4
75	2,0	0,45	5,90	7,25	10,8	47,2
110	2,0	0,45	9,55	10,70	10,0	76,4

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,786 gr Kupfer entsprechend 0,197 gr O. Der Elektrolyt enthält: 0,194 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **98,5** %.

Elektrolyse No. 3.

Lösung: KOH = $\frac{n}{1}$, KJ = 3 n Anodenflüssigkeit 200 cc, Kathodenflüssigkeit 50 cc.

Temperatur: 0° C. — Stromstärke: 0,3 Amp. — Spannung: 2,0 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-snuerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,0	0,05	—	0,15	1,2	—
2	2,0	0,10	—	0,35	2,8	—
4	2,0	0,15	0,05	0,50	3,6	0,4
8	2,0	0,30	0,20	0,85	5,2	1,6
15	2,0	0,30	0,70	1,60	7,2	5,6
30	2,0	0,35	1,10	3,10	8,0	16,8
45	2,0	0,35	3,65	4,55	8,0	29,2
60	2,0	0,35	5,20	6,20	8,0	41,7
75	2,0	0,35	6,55	7,55	8,0	52,5
90	2,0	0,40	8,05	9,10	8,4	64,5

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,530 gr Kupfer entsprechend 0,133 gr. O. Der Elektrolyt enthält: 0,132 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **99,2** %.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Abnahme des konstant werdenden Hypojoditgehaltes bei den Elektrolysen No. 1 bis 3, zum Vergleiche damit ist auch noch eine Tabelle beigefügt, welche die Umwandlungsgeschwindigkeiten rein chemisch dargestellter Hypojoditlösungen bei verschiedenem Jodidgehalt veranschaulicht.

Tabelle 18.

Elektrolyse No.	1	2	3
Jodkaliumgehalt	$\frac{n}{3}$	$\frac{n}{1}$	3 n
mgr Hypojoditsauerstoff in 100 cc	14,6	10,6	8,08

Vier nur im Bezug auf den Jodidgehalt verschiedene Hypojoditlösungen, welche auf rein chemischem Wege hergestellt wurden, enthielten nach einer Minute folgende Mengen Jodatsauerstoff:

Tabelle 19.

Jodkaliumgehalt	0,03 n	0,75 n	1,5 n	3 n
mgr Hypojoditsauerstoff in 100 cc .	0,8	1,0	3,2	5,2

Zu dieser, und den folgenden Tabellen ist zu bemerken, dass aus den experimentell gefundenen Werten nach Erreichung des konstanten Hypojoditgehaltes, aus den einzelnen nur wenig differierenden Werten das arithmetische Mittel genommen, und in die Tabellen eingesetzt wurde.

4. Einfluss der Alkalität.

Zur Feststellung des Einflusses, welchen der Alkaligehalt des Elektrolyten auf die resultierende Hypojoditkonzentration ausübt, wurden die Elektrolysen No. 4 bis 6 mit einem Alkaligehalt des Elektrolyten von 0,5 n, n, und 2 n, im übrigen aber unter gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt.

Elektrolyse No. 4.

Lösung: KOH = $\frac{n}{2}$, KJ = $\frac{n}{1}$ Anodenflüssigkeit 200 cc, Kathodenflüssigkeit 50 cc.

Temperatur: 0° C. — Stromstärke: 0,3 Amp. — Spannung: 2,2 bis 2,3 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,20	0,05	—	0,15	1,2	—
2	—	0,10	—	0,35	2,8	—
4	2,25	0,15	—	0,70	5,6	—
8	2,25	0,30	0,30	1,25	7,6	2,4
15	2,25	0,30	1,20	2,40	9,6	9,6
30	2,25	0,30	3,55	5,70	9,4	28,4
45	2,25	0,35	6,20	7,35	9,4	49,6
60	2,25	0,35	8,60	9,80	9,6	68,8
75	2,30	0,30	11,00	12,15	9,4	88,9

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,828 gr Kupfer entsprechend 0,209 gr O. Der Elektrolyt enthält 0,204 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **97,5 %**.

Elektrolyse No. 5.

Lösung: KOH = $\frac{n}{1}$, KJ = $\frac{n}{1}$ Anodenflüssigkeit 200 cc, Kathodenflüssigkeit 50 cc.

Temperatur: 0° C. — Stromstärke: 0,5 Amp. — Spannung: 2,25 bis 2,30 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,25	0,05	—	0,15	1,2	—
2	2,25	0,10	—	0,35	2,8	—
4	2,25	0.20	—	0,75	6,0	—
8	2,25	0,35	0,10	1,20	8,8	0,8
15	2,25	0,40	1,00	2,45	11,6	8,0
30	2,30	0,40	3,35	4,75	11,2	26,8
45	2,30	0,40	5,50	6,75	11,6	44,0
60	2,30	0,40	8,10	9,50	11,2	64,8
75	2,30	0,40	10,55	12,00	11,6	64,4

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,848 gr Kupfer entsprechend 0,213 gr O. Der Elektrolyt enthält 0,209 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **98,3**.

Elektrolyse No. 6.

Lösung: KOH = 2 n, KJ = $\frac{n}{1}$ Anodenflüssigkeit 200 cc, Kathodenflüssigkeit 50 cc.

Temperatur: 0° C. — Stromstärke: 0,5 Amp. — Spannung: 2,1 bis 2,2 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,1	0,05	—	0,15	1,2	—
2	2,1	0,10	—	0,35	2,8	—
4	2,1	0,15	—	0,70	5,6	—
8	2,1	0,30	0,15	1,30	9,2	1,2
15	2,1	0,50	0,75	2,45	13,6	6,0
30	2,1	0,55	2,55	4,20	13,2	20,4
45	2,2	0,70	5,30	6.95	13,2	42,4
60	2,2	0,65	7,75	9,45	13,6	62,0
75	2,2	0,70	10,60	12,30	13,6	84,8

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,859 gr Kupfer entsprechend 0,215 gr O. Der Elektrolyt enthält 0,211 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **98** %.

Wie man sieht, wächst mit steigendem Alkaligehalt die schliesslich sich ergebende konstante Hypojoditkonzentration. Zum Vergleiche damit ist noch eine Tabelle beigefügt, aus welcher der Einfluss des Alkaligehaltes rein chemisch dargestellter Hypojoditlösungen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypojodits zu ersehen ist.

Tabelle 20.

Elektrolyse No.	4	5	6
Alkalität	0,5 n	n	2 n
mgr Hypojoditsauerstoff in 100 cc	9,48	11,45	13,45

Zwei auf rein chemischem Wege hergestellte, und nur in Bezug auf den Alkaliüberschuss verschiedene Hypojoditlösungen enthielten zu gleichen Zeiten nach dem Vermischen der Jod- und Alkalilösungen folgende Mengen Jodatsauerstoff.

Tabelle 21.

Alkalität	0,05 n	0,4 n
mgr Jodatsauerstoff in 100 cc		
nach 30 Minuten	1,52	1,04
„ 2 Stunden	2,64	2,24
„ 3 „	5,20	2,72

Das elektrolytisch hergestellte Hypojodit zeigt sich auch hier wieder umso beständiger, je mehr seine Haltbarkeit durch die in der Lösung herrschenden Bedingungen gesteigert wird. Die Bildungsgeschwindigkeit des Hypojodits ist, infolge der bei den drei Elektrolysen angewandten gleichen Stromstärke, dieselbe geblieben; da nun die Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypojodits mit zunehmendem Alkaligehalt kleiner wird, so muss die Konzentration des Hypojodits im Elektrolyten, mit zunehmendem Alkaligehalt ebenfalls zunehmen.

5. Einfluss der Stromdichte.

Zur Feststellung des Einflusses der Stromdichte wurde die Elektrolyse No. 7 ausgeführt, welche mit alleiniger Ausnahme der Stromdichte, unter genau denselben Versuchsbedingungen ausgeführt wurde wie die Elektrolysen No. 2 und 5.

Elektrolyse No. 7.

Lösung: KOH $= \frac{n}{1}$, KJ $= \frac{n}{1}$ Anodenflüssigkeit 200 cc,
Kathodenflüssigkeit 50 cc.
Temperatur: 0° C. — Stromstärke: 1 Amp. — Spannung: 2,9 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,9	0,10	—	0,40	3,2	—
2	2,9	0,30	—	0,95	7,6	—
4	2,9	0,45	0,05	1,35	10,4	0,4
8	2,9	0,85	0,50	2,60	16,8	4,0
15	2,9	0,90	2,50	4,95	19,6	20,0
30	2,9	0,90	7,35	9,75	19,2	58,8
45	2,9	0,90	12,50	14,85	18,8	100,0
60	2,9	0,90	—	—	--	—
75	2,9	0,90	21,35	24,00	18,8	121,0

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 1,480 gr Kupfer entsprechend 0,372 gr O. Der Elektrolyt enthält 0,368 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **99,0** %.

Wie man sieht, nimmt mit wachsender Stromdichte die schliesslich erreichte Hypojoditkonzentration zu. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 22.

Elektrolyse No.	2	5	7
Stromstärke in Amp.:	0,3	0,5	1,0
mgr Hypojoditsauerstoff in 100 cc:	10,6	11,4	19,1

Bemerkenswert ist, dass bei der Elektrolyse No. 7 im Vergleich zu No. 5, der Hypojoditgehalt beinahe proportional der Stromstärke zugenommen hat.

6. Einfluss der Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur wurde an den Elektrolysen No. 8, 9, 10 und 5 studiert, welche, bei verschiedenen Temperaturen zwischen —7° und 30° C., im übrigen aber unter den gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt wurden.

Elektrolyse No. 8.

Lösung: KOH $= \frac{n}{1}$, KJ $= \frac{n}{1}$ Anodenflüssigkeit 200 cc, Kathodenflüssigkeit 50 cc.

Temperatur: —7° C. — Stromstärke: 0,5 Amp. — Spannung 2,2 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,2	0,05	—	0,15	1,2	—
2	2,2	0,10	—	0,35	2,8	—
4	2,2	0,20	—	0,75	6,0	—
8	2,2	0,45	0,05	1,30	10,0	0,4
15	2,2	0,60	0,75	2,50	14,0	6,0
30	2,2	0,70	2,90	4,95	16,4	23,2
45	2,2	0,65	5.45	7,50	16,4	43,6
60	2,2	0,65	7,90	9,95	16,4	63,2
75	2,2	0,70	10,20	12,25	16,4	81,6

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,821 gr Kupfer entsprechend 0,206 gr O. Der Elektrolyt enthält 0,205 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **99,5 %**.

Elektrolyse No. 9.

Lösung: KOH = $\frac{n}{1}$, KJ = $\frac{n}{1}$ Anodenflüssigkeit 200 cc,
Kathodenflüssigkeit 50 cc.
Temperatar: 13° C. — Stromstärke: 0,5 Amp. — Spannung: 2,1 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,1	0,05	—	0,20	1,6	—
2	2,1	0,10	—	0,35	2,8	—
4	2,1	0,20	0,05	0,80	6,6	0,4
8	2,1	0,30	0,40	1,50	8,8	3,2
15	2,1	0,40	1,15	2,45	10,4	9,2
30	2,1	0,40	3,85	5,10	10,0	30,8
45	2,1	0,40	6,30	7,60	10,4	50,4
60	2,1	0,35	9,15	10,45	10,4	73,2
75	2,1	0,40	11,40	12,65	10,0	91,2

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,806 gr Kupfer entsprechend 0,2025 gr O. Der Elektrolyt enthält 0,200 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **98,7** %.

Elektrolyse No. 10.

Lösung: KOH = $\frac{n}{1}$; KJ = $\frac{n}{1}$ Anodenflüssigkeit 200 cc,
Kathodenftüssigkeit 50 cc.
Temperatnr: 33° C. — Stromstärke: 0,5 Amp. — Spannung: 2,0 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,0	0,05	0,05	0,20	1,2	0,4
2	2,0	0,10	0,15	0,40	2,0	1,2
4	2,0	0,15	0,40	0,90	4,0	3,2
8	2,0	0,15	0,85	1,45	4,8	6,8
15	2,0	0,15	2,05	2,60	4,4	16,4
30	2,0	0,15	4,55	5,15	4,8	36,4
45	2,0	0,15	7,25	7,85	4,8	58,0
60	2,0	0,15	9,55	10,15	4,8	76,4
75	2,0					

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,776 gr Kupfer entsprechend 0,195 gr O. Der Elektrolyt enthält 0,192 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute **98,5** %.

Eine Vergleichung der Versuchsresultate ergiebt, dass mit steigender Temperatur der Hypojoditgehalt im Elektrolyten stark abnimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Resultate der betreffenden Elektrolysen zusammengestellt. Zum Vergleiche damit ist wieder eine Tabelle beigefügt worden, aus welcher der Einfluss der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypojodits in auf rein chemischem Wege dargestellten Lösungen zu ersehen ist.

Tabelle 23.

Elektrolyse No.	8	5	9	10
Temperatur	−7°	0°	13°	33°
mgr Hypojoditsauerstoff in 100 cc	16,4	11,44	10,24	4,72

Drei auf rein chemischem Wege in ganz gleicher Weise, aber bei verschiedener Temperatur, hergestellte Hypojoditlösungen enthielten zu den angegebenen Zeiten nach dem Vermischen der Jod- und Alkalilösungen die in folgender Tabelle angegebenen Mengen Jodatsauerstoff.

Tabelle 24.

Temperatur	4°	18°	30°
mgr Jodatsauerstoff in 100 cc			
nach 1 Minute:		0,16	0,24
„ 3 „ :	0,104	5,2	6,4

Der Einfluss der Temperatur auf die bei der Elektrolyse von Jodkaliumlösungen erreichbaren Hypojoditkonzentrationen erfolgt also in gleichem Sinne, wie auf die Beständigkeit des auf rein chemischem Wege dargestellten Hypojodits.

7. Höchster Hypojoditgehalt.

Die Elektrolysen No. 11 und 12 wurden in der Absicht ausgeführt, einen möglichst hohen Hypojoditgehalt zu erzielen. Es wurden daher alle Versuchsbedingungen innegehalten, welche die Erreichung eines hohen Hypojoditgehaltes begünstigen, also; kleiner Jodidgehalt, grosse Alkalität, tiefe Temperatur, und hohe Stromdichte.

Elektrolyse No. 11.

Lösung: KOH = 2 n, KJ = $\frac{n}{3}$ Anodenflüssigkeit 200 cc, Kathodenflüssigkeit 50 cc.

Temperatur: —1° C. — Stromstärke: 0,5 Amp. — Spannung: 2,1 bis 2,2 Volt

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	2,1	0,05	—	0,15	1,2	—
2	2,1	0,15	—	0,35	2,8	—
4	2,1	0,30	—	0,75	6,0	—
8	2,1	0,55	0,05	1,30	10,0	0,4
15	2,1	0,80	0,35	2,45	16,8	2,8
30	2,1	0,90	1,65	4,95	26,4	13,2
45	2,1	1,35	3,90	7,25	26,8	31,2
60	2,2	1,55	6,40	9,90	28,0	51,2
75	2,2	1,50	8,70	12,05	26,8	69,6

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,793 gr Kupfer entsprechend 0,199 gr O. Der Elektrolyt enthält 0,193 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **97 %**.

Elektrolyse No. 12.

Lösung: KOH = 2 n, KJ = $\frac{n}{3}$ Anodenflüssigkeit 200 cc, Kathodenflüssigkeit 50 cc.

Temperatur: 0° C. — Stromstärke: 1 Amp. — Spannung: 3,4 Volt.

Zeit nach Beginn	Volt	a	b	c	100 cc des Elektrolyten enthalten: mgr Hypojodit-sauerstoff	mgr Jodat-sauerstoff
Min.						
1	3,4	0,05	—	0,25	2,0	—
2	3,4	0,15	—	0,50	4,0	—
4	3,4	0,30	0,30	1,10	6,4	2,4
8	3,4	—	—	—	—	—
15	3,5	0,40	2,95	4,15	10,4	23,6
30	3,4	0,50	6,10	8,20	16,8	48,8
45	3,4	0,55	10,80	12,85	16,4	86,4
60	3,4	0,60	16,70	18,85	17,2	133,6
75	3,4	0,60	20,65	22,80	17,2	165,2
90	3,4	0,60	25,05	27,15	16,8	200,4

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 1,778 gr Kupfer entsprechend 0,446 gr O. Der Elektrolyt enthält 0,425 gr O.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **95,5 %**.

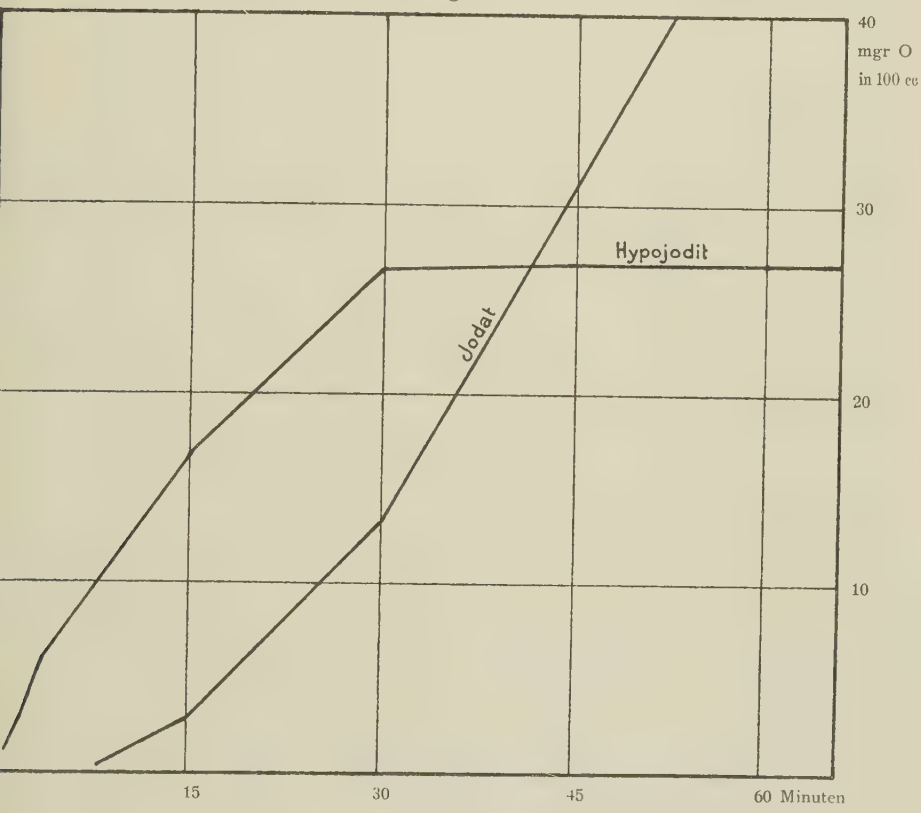
Während bei der Elektrolyse No. 11 der höchste Hypojoditgehalt erzielt wurde, zeigte sich bei der Elektrolyse No. 12 die zunächst überraschende Erscheinung, dass trotz Vergrösserung der Stromdichte, die Hypojoditkonzentration gegenüber der Elektrolyse No. 11 dennoch nicht erhöht wurde.

Es ist nun aber bekannt, dass Lösungen von Hypojodit und unterjodiger Säure, ähnlich wie die analogen Chlorverbindungen, sich nicht über ein bestimmtes Mass hinaus konzentrieren lassen. Das Hypojodit bildet sich nun aber an der Anode in höherer Konzentration, als es in der Lösung bestehen kann. Bei der Elektrolyse No. 12 war aber das Rührwerk nicht im Stande, das Hypojodit vor seiner Umwandlung in Jodat in die Lösung zu verteilen. Dass thatsächlich die Hypojoditkonzentration von der Intensität der Durchmischung abhängig ist, konnte im Verlaufe dieser Untersuchungen zu wiederholten Malen konstatiert werden. Bei Versuch No. 12 war auch eine deutliche Sauerstoffentwickelung bemerkbar, und die Stromausbeute betrug nur 95 %. Es waren also an der Anode auch Hydroxyljonen mit entladen worden, da das Rührwerk nicht im Stande war, die nötige Menge Jodjonen an die Anode zu bringen. So grosse Sorgfalt auch auf gute Durchmischung der an der Anode entstehenden Hypojoditlösung mit dem übrigen Elektrolyten gelegt wurde, so waren doch gelegentliche kleine Abweichungen und Unregelmässigkeiten, wie sie die hier mitgeteilten Versuche zeigen, nicht zu vermeiden; da diese aber für das Gesammtergebnis wenig Bedeutung haben, so wurde ihre gänzliche Vermeidung nicht weiter angestrebt. Es dürfte jedoch klar sein dass die mitgeteilten Versuchsergebnisse sehr von den Versuchsbedingungen abhängen, und dass demnach, mit einer andern Versuchsanordnung, unter sonst gleichen Umständen, auch andere Werte für die Hypojoditkonzentration sich ergeben müssen. Dies stimmt auch mit den Erfahrungen überein, welche bei den Vorversuchen gemacht wurden.

Der zeitliche Verlauf der Jodkaliumelektrolyse mit Diaphragma wird durch die in Figur 3 und Figur 4 dargestellten Kurven veranschaulicht. Auf der Ordinatenaxe sind die Werte für den Hypojodit- und Jodatgehalt, auf der Abscissenaxe die Zeiten der entsprechenden Probeentnahmen aufgetragen. Die Figur No. 3 stellt

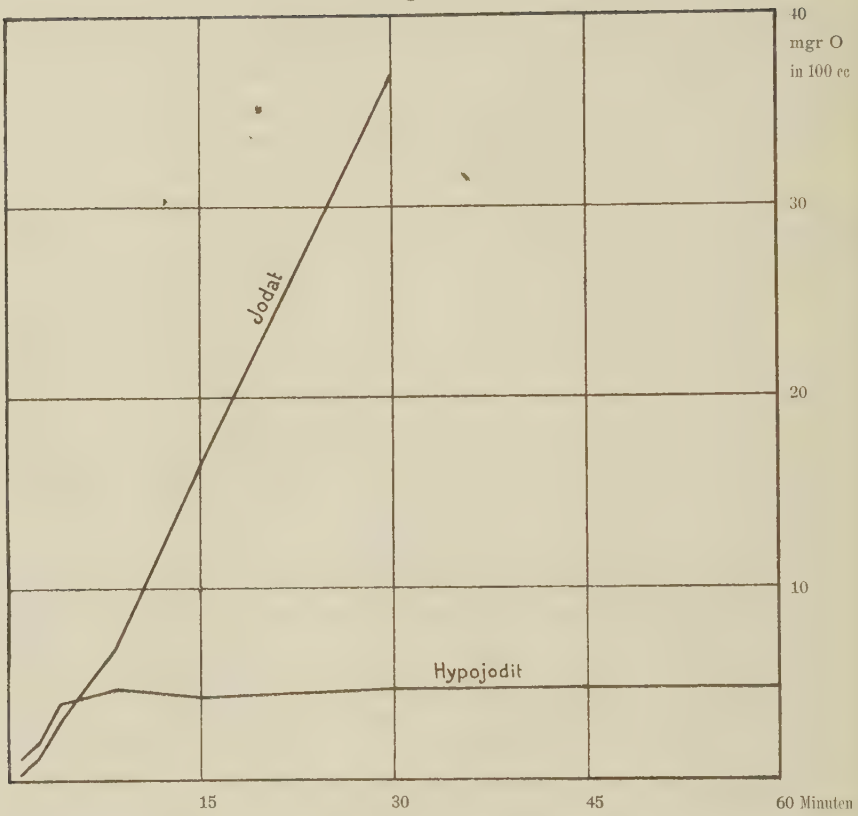
die Elektrolyse No. 11 mit dem höchsten erreichten Hypojoditgehalt dar. Die Figur No. 4 die Elektrolyse No. 10 mit dem kleinsten Hypojoditgehalt Ein Blick auf die übrigen Versuchsresultate zeigt, dass sie sich graphisch in derselben Weise darstellen würden, wie es für diese beiden ausgewählten Versuche der Fall ist.

Fig. 3.



Diese Kurven erinnern sehr an diejenigen, welche den zeitlichen Verlauf der Hypochlorit- und Chloratbildung bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen darstellen. Sie zeigen, dass zunächst bei der Elektrolyse alkalischer Jodidlösungen Hypojodit entsteht, welches immer langsamer zunimmt, da es teilweise in Jodat übergeht, bis schliesslich Bildungs- und Umwandlungsgeschwindigkeit gleich gross sind. Die Hypojoditkonzentration bleibt alsdann konstant, und das Jodat tritt nunmehr als alleiniges

Fig. 4.



Produkt der Elektrolyse auf. Der Umstand, dass alle Einflüsse, welche die Haltbarkeit des Hypojodits bei der Elektrolyse begünstigen, dadurch die Jodatbildung verzögern, und somit den konstanten Hypojoditgehalt in die Höhe treiben, berechtigt zu der Auffassung, dass das Jodat im wesentlichen nur durch die chemische Umwandlung des Hypojodits entsteht, welch letzteres das alleinige Produkt der Elektrolyse ist.

II. Versuche ohne Diaphragma.

Wenn bei den bisherigen Versuchen der damit verfolgte Zweck des Studiums der Hypojoditbildung, durch Arbeiten ni offener Zelle, und mit Diaphragma erreicht wurde, so sollen nun

die Vorgänge an der Anode gasanalytisch verfolgt werden. Es geschah dies durch Arbeiten in geschlossener Zelle, ohne Diaphragma, und unter Zusatz von Kaliumchromat zum Elektrolyten.

A. Versuche von längerer Dauer und höherem Anfangsjodidgehalt.

1. Versuchsanordnung.

Zur Aufnahme des Elektrolyten diente ein cylindrisches Becherglas von 5 cm Durchmesser und 9,5 cm Höhe. Auf dieses Becherglas passte luftdicht ein vierfach durchbohrter Gummistopfen. Durch die Bohrungen waren die in Glasröhren eingeschmolzenen Elektroden, das Rohr des Rührers einer Rührvorrichtung nach Mylius und Fromme, sowie ein Gasentbindungsrohr geführt. Als Anode diente ein Cylindermantel aus glattem Platinblech von 3,2 cm Durchmesser und 4,5 cm Höhe. Die wirksame Anodenfläche war somit 45 cm^2 gross. Die Kathode bildete eine Spirale aus Platindraht. Bei diesen Versuchen wurden immer 125 cc des Elektrolyten verwendet. Die Zelle war mit dem Kupfervoltameter, dem Ampèremeter und dem Knallgasvoltameter im gleichen Stromkreis eingeschaltet. Die Spannung an den Elektroden wurde jeweilen zur Zeit der Gasentnahme durch ein im Nebenschluss gelegenes Voltmeter bestimmt. Die Flüssigkeit im Kupfervoltameter hatte die von Oettel angegebene Zusammensetzung. Das Knallgasvoltameter war ein alkalisches, mit Platinelektroden, und befand sich in einem hohen Becherglase unter Wasser, um etwaige Undichtigkeiten leicht sichtbar zu machen. Zur Regulierung der Temperatur befand sich die Zelle in einem Glasgefäss mit Abfluss, durch welches Leitungswasser strömte. Die Temperatur wurde im Leitungswasser gemessen.

2. Arbeitsweise.

Durch das Rührwerk wurde der Druck in der Zelle fortwährend verändert, um bei den Gasanalysen dennoch vergleichbare Gasvolumina zu erhalten, wurde zu Anfang und zu Ende der Gasentnahme der Flüssigkeitsmeniskus, unter Abquetschen des

Saugschlauches, auf die Marke eingestellt. Das Aufsammeln der Gase wurde zu den in den Tabellen angegebenen Zeiten beendet. Das Gas des Knallgasvoltameters wurde dann in eine Hempelsche Burette gesogen und gemessen. Das Zellgas wurde nach dem Übersaugen analysiert, indem der Sauerstoff in einer Kupferpipette absorbiert, und der Rest als Wasserstoff in Rechnung gebracht wurde. Die Zellgase wurden mit den Gasen des Knallgasvoltameters verglichen und die gasanalytische Ausbeute nach Oettel[1]) berechnet.

Um die kathodische Reduktion auf ein Minimum zu beschränken, wurde jeweilen dem Elektrolyten nach dem Vorschlage von E. Müller[2]) 0,2 gr Kaliumchromat zugefügt. Die anodischen Vorgänge werden durch den Chromatzusatz nicht beeinflusst, während die Reduktion an der Kathode dadurch beinahe gänzlich aufgehoben wird.

Die Elektrolysen wurden in der Regel solange fortgesetzt bis ca. 90% des anfänglich vorhandenen Jodids in Jodat umgewandelt waren. Dann wurde der Strom unterbrochen, die Flüssigkeit in einen Messkolben gebracht und bis zur Marke verdünnt. In einem aliquoten Teile wurde der Gesamtgehalt der Lösung an aktivem Sauerstoff bestimmt. Aus dem so gefundenen Gehalte an aktivem Sauerstoff und der Menge des im Kupfervoltameter abgeschiedenen Kupfers wurde die Stromausbeute berechnet.

Das Kaliumchromat scheidet nun aber mit Jodkalium und Schwefelsäure nach folgender Gleichung quantitativ Jod aus[3]).

$$31)\quad 2\ K_2CrO_4 + 6\ KJ + 8\ H_2\ SO_4 = 5\ K_2\ SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\ J_2 + 8\ H_2O.$$

Daher wurde jeweilen eine gemessene Probe der zur Elektrolyse verwendeten Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und das abgeschiedene Jod titriert. Bei der Ausbeuteberechnung wurde dann der derart ermittelte Oxydationswert des im Elektrolyten enthaltenen Kaliumchromats berücksichtigt.

Bei jedem Versuche wurde auch noch durch Kochen einer kleinen Probe des Elektrolyten mit ganz konzentrierter Natronlauge

[1]) Oettel, Z. f. E. 1894, 354.
[2]) E. Müller, Z. f. E. 1899, 496.
[3]) Crismer B. 17, 642.

auf Perjodat geprüft. Diese qualitative Prüfung beruht darauf, dass in der Hitze, und in stark alkalischer Lösung, Kaliumperjodat leicht, Natriumperjodat hingegen sehr schwer löslich ist, und es lassen sich auf diesem Wege schon 0,01 gr Perjodatsauerstoff in 100 cc bei Gegenwart von Jodat nachweisen. Es soll jedoch schon hier bemerkt werden, dass Perjodat niemals gefunden wurde. Das Hypojodit wurde bei diesen Versuchen nicht berücksichtigt. Es wurde jedoch am Ende eines jeden Versuches qualitativ nachgewiesen.

3. Einfluss des Jodidgehaltes.

Um den Einfluss zu studieren, welchen der Jodkaliumgehalt des Elektrolyten auf die Entladungsvorgänge an der Anode ausübt, wurden die Elektrolysen No. 13 und 14 ausgeführt.

Elektrolyse Nr. 13.

Lösung: KOH 1 n, KJ = 1 n (125 cc + 0,2 qr. Chromat).
Anodische Stromdichte: 0,6 Amp. pro dm². — Temperatur: 15° C.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
1 50	1,5	0,25	19,4	38,8	38,8	0,3	—	0,9	98,5
4 10	1,5	0,25	22,4	44,8	45,5	0,2	—	—	—
5 30	1,5	0,24	24,9	49,8	49,6	0,1	0,4	0,4	99,3
7 40	1,5	0,25	18,8	37,6	37,4	0,1	0,5	0,5	99,0
9 —	1,5	0,25	31,2	62,4	62,5	0,2	—	0,6	99,5
10 25	1,5	0,25	25,1	50,2	50,2	0,1	—	0,4	99,7
11 50	1,3	0,25	23,2	46,4	46,4	0,0	—	—	100,0
14 20	1,6	0,24	22,2	44,4	44,5	0,1	—	0,4	99,6
16 30	2,0	0,25	22,1	44,2	44,2	0,2	—	0,9	99,1
19 20	2,2	0,23	26,0	52,1	52,1	0,2	—	0,8	99,2
43 15	1,8	0,20	23,2	46,4	46,0	0,3	0,9	1,3	97,8
43 —	1,8	0,35	19,7	39,4	49,1	0,2	0,7	1,0	98,3
58 30	2,2	0,25	14,7	29,4	28,7	1,0	2,4	6,8	90,8
60 58	2,3	0,30	27,7	55,4	54,3	2,0	1,9	7,2	90,9
61 30	2,3	0,30	20,0	40,0	39,4	1,9	1,5	9,5	89,0
64 —	2,3	0,25	17,3	34,6	33,4	2,1	3,5	11,9	84,4
66 15	2,3	0,25	21,9	43,9	43,6	3,4	0,7	15,4	83,9
68 15	2,3	0,25	22,8	45,6	45,3	5,1	0,6	22,4	77,0

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 21,55 gr Kupfer entsprechend 5,41 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält 5,25 gr Sauerstoff.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **97** %.

Elektrolyse No. 14.

Lösung: KOH = $\frac{n}{1}$, KJ = $\frac{n}{10}$.

Anodische Stromdichte: 0,6 Amp. pro dm^2.

Temperatur: 15° C.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
1 15	2,30	0,25	14,7	29,4	29,3	2,0	0,3	13,5	86,2
3 45	2,25	0,25	19,2	38,4	37,9	3,7	1,3	19,3	79,4
4 50	—	0,25	32,6	65.2	59,8	4,8	8,3	14,7	77,0
6 30	2,30	0,26	17,4	34,8	34,9	4,9	—	28,2	71,8
7 10	2,30	0,25	22,9	45,8	45,8	6,9	—	30,2	69,8
8 15	2,20	0,25	25,9	51,8	51,6	10,9	0,4	42,3	57,3
8 45	2,25	0,25	20,3	40,6	40,7	9,7	—	47,8	52,2
9 05	2,25	0,25	19,6	39,2	39,3	11,5	—	58,7	41,3
9 25	2,25	0,25	19,45	38,9	38,9	12,2	—	62,8	37,2
10 —	—	0,25	25,7	51,4	50,5	17,7	1,8	68,7	29,5
10 30	—	—	18,7	37,4	35,4	13,8	5,4	73,8	20,8
10 50	2,30	0,24	16,3	32,6	32,5	13,2	0,3	81,0	18,7
11 20	2,30	0,26	17,8	35,6	34,8	15,3	2,2	86,0	11,8
11 45	2,30	—	23,3	46,6	46,7	19,5	—	83,6	16,4

Im Kupfer-Voltameter wurden ausgeschieden: 3,91 gr Kupfer entsprechend 0,98 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 0,564 gr Sauerstoff.

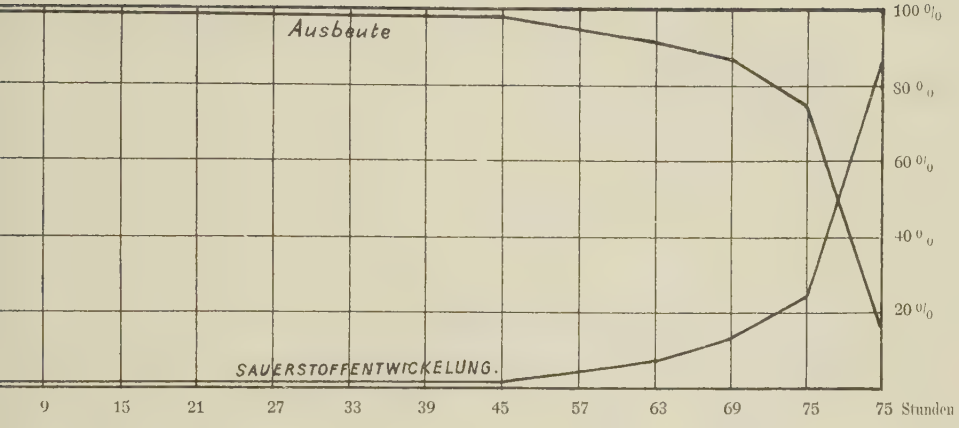
Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **57,6** %.

Die Elektrolyse No. 13 erstreckt sich über ein Konzentrationsgebiet von 1 n bis 0,03 n, die Elektrolyse No. 14 von 0,1 n bis 0,01 n. In beiden Fällen waren die Elektrolyten normal in Bezug auf den Gehalt an Alkali.

Diese Versuche zeigen, dass die Sauerstoffentwicklung bis zu dem Punkte, wo die Lösung in Bezug auf Jodkalium ungefähr 0,1 n geworden ist nur langsam zunimmt. Von diesem Punkte an beteiligen sich aber immer mehr Hydroxyljonen an den Entladungsvorgängen und die Sauerstoffentwicklung nimmt infolgedessen immer stärker zu.

Der zeitliche Verlauf der Jodkaliumelektrolyse bei abnehmendem Jodidgehalt lässt sich am besten an einer Kurve übersehen. Trägt man die gasanalytischen Werte für die Ausbeuten und für die Sauerstoffentwicklung als Ordinaten, die entsprechenden Zeiten der Gasanalysen als Abscissen auf, so ergeben sich aus den Elektrolysen No. 13 und 14 die in Figur 5 dargestellten Kurven.

Fig. 5.



4. Einfluss der Stromdichte.

Die Elektrolyse No. 15 wurde ausgeführt um den Einfluss der Erhöhung der Stromdichte zu studieren, alle Versuchsbedingungen mit Ausnahme der Stromdichte waren dieselben wie bei der Elektrolyse No. 13.

Elektrolyse No. 15.

Lösung: KOH $= \frac{n}{1}$, KJ $= \frac{n}{1}$

Anodische Stromdichte: 2,4 Amp. pro dm². — Temperatur: 14° bis 15° C.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
1 30	2,7	0,99	17,2	34,4	33,9	0,5	1,5	2,9	95,6
5 30	2,7	0,98	21,2	42,4	42,3	0,8	0,3	3,7	96,0
6 40	2,7	1,00	20,0	40,0	39,9	0,7	0,2	3,5	96,3
8 40	2,7	1,00	20.2	40,4	40,2	2,3	0,5	11,4	88,1
8 50	2,8	0,98	26,4	52,8	52,6	1,0	0,4	3,8	95,8
9 20	2,8	1,00	24,2	48,4	47,7	1,2	1,45	4,9	93,6
11 —	2,8	1,00	24,0	48,0	46,9	1,1	2,3	4,7	93,0
13 40	2,8	1,00	22,3	44,6	44,2	1,1	0,9	4,9	94,2
14 30	2,8	1,00	21,2	44,4	42,1	1,2	5,2	5,4	89,4
15 15	2,8	1,00	23,0	46,0	44,6	1,1	3,1	4,8	92,1
17 —	2,9	1,00	18,4	36,8	36,6	1,5	0,54	8,1	91,3
18 10	2,8	1,00	21,8	43,6	42,7	2,5	2,1	11,5	86,4

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 21,67 gr Kupfer entsprechend 5,46 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält 5,00 gr Sauerstoff.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **91,5** %.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Elektrolyse No. 13 zeigt, dass unter dem Einflusse der höheren Stromdichte, die Sauerstoffentwicklung gleich von Anfang an eine grössere war. Die mittlere Stromausbeute beträgt nur noch 91,5 % gegen 97 % bei der Elektrolyse No. 13.

5. Einfluss der Alkalität.

Zum Studium des Einflusses der Alkalität des Elektrolyten auf die Entladungsvorgänge an der Anode wurden die Elektrolysen No. 16 und 17 mit einem Alkaligehalt von 2 n und 0.5 n, im übrigen aber unter gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt.

Elektrolyse Nr. 16.

Lösung: KOH = 2 n, KJ = $\frac{n}{1}$

Anodische Stromdichte: 2,8 Amp. pro dm².
Temperatur: 13° bis 14° C.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
1 —	2,6	1,1	20,1	40,2	40,3	0,6	—	3,0	97,0
2 10	2,6	1,0	25,1	50,2	50,2	0,6	—	2,4	97,6
5 —	2,6	1,0	18,2	36,4	35,0	0,7	3,8	3,8	92,6
6 —	2,6	1,0	21,0	42,0	40,9	0,7	2,6	3,3	94,1
7 20	2,6	1,0	25,1	50,2	49,8	1,0	0,8	4,0	95,2
10 15	2,6	1,0	24,2	48,4	47,0	0,8	2,9	3,3	93,8
12 —	2,6	1,6	23,4	46,9	47,0	1,1	—	4,7	95,3
13 15	2,6	1,0	21,2	42,4	40,9	1,2	3,5	5,6	90,9
15 30	2,6	1,0	22,9	45,8	45,6	1,2	0,4	5,2	94,4
17 30	2,6	1,0	22,4	44,8	44,8	0,9	—	4,0	96,0
18 40	2,6	1,0	23,8	47,6	47,2	4,4	0,8	18,5	80,7

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 21,70 gr Kupfer entsprechend 5,48 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 5,11 gr Sauerstoff.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **93,3 %.**

Elektrolyse No. 17.

Lösung: KOH = $\frac{n}{3}$, KJ = $\frac{n}{1}$

Anodische Stromdichte: 2,4 Amp. pro dm². — Temperatur: 12° bis 15° C.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
1 15	2,8	1	20,3	40,6	40,2	0,9	1,0	4,5	94,5
1 30	2,8	1	29,8	58,6	58,6	0,1	—	0,3	99,7
3 45	2,8	1	20,8	41,6	40,2	0,6	3,3	2,9	93,8
5 35	3,0	1	20,3	40,6	40,7	0,1	—	0,4	99,6
6 20	3,0	1	22,4	44,8	43,2	0,8	3,6	3,6	92,8
8 —	3,0	1	24,5	49,0	48,8	0,2	0,4	0,82	98,8
8 30	3,2	1	20,8	41,6	40,9	0,5	1,7	2,4	95,8
10 05	3,2	1	20,0	40,0	38,9	0,6	2,7	3,0	94,3
11 10	3,3	1	21,7	43,4	42,1	0,8	3,0	3,7	93,3
13 05	3,3	1	20,3	40,6	40,7	0,9	—	4,4	95,6
13 45	3,3	1	22,0	44,0	43,1	0,8	2,2	3,6	94,2
15 40	3,6	1	20,4	40,8	40,2	1,7	1,5	8,3	90,2
16 10	3,5	1	20,3	40,6	40,1	2,9	1,2	14,3	84,5
16 35	3,6	1	21,2	42,4	41,5	4,6	2,1	21,7	76,2
17 10	3,6	1	20,2	40,4	38,2	5,9	5,4	29,2	65,4

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 20,80 gr Kupfer entsprechend 5,24 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 4,91 gr Sauerstoff.

Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **93,7** %.

Aus dem Vergleiche der Versuchsergebnisse der Elektrolysen No. 16 und 17 sieht man, dass gleich von Anfang an unter dem Einflusse des höheren Alkaligehaltes mehr Sauerstoff entwickelt wird. Die mittlere Stromausbeute ist in beiden Fällen ungefähr dieselbe, sie kann jedoch nicht ohne weiteres zum Vergleiche herangezogen werden, da ja nur die Sauerstoffentwicklung in den ersten und mittleren Versuchsstadien charakteristisch ist. Dass die Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse No. 17 zu Ende stärker ansteigt wie bei No. 16, ist von anderen Umständen abhängig, und wird später besprochen werden.

7. Besprechung der bisherigen Versuche ohne Diaphragma.

Wenn auch die bis jetzt beschriebenen Versuche im Stande sind, ein ungefähres Bild über den Einfluss der verschiedenen Versuchsbedingungen auf die anodischen Entladungsvorgänge

zu geben, so sind doch infolge der angewandten hohen Jodidkonzentrationen die Unterschiede verhältnismässig wenig ausgeprägt. Ein genauer Einblick in die Versuchsresultate lehrt, dass die Sauerstoffentwicklung keineswegs ganz regelmässig zunimmt, sondern Schwankungen unterworfen ist. Diese scheinen von dem an der Anode auskrystallisierenden Jodat herzurühren; denn wurde durch Klopfen, oder durch intensivere Wirkung des Rührwerks, das an der Anode sitzende Jodat entfernt, so liess sich unmittelbar nachher eine Verminderung der Sauerstoffentwicklung konstatieren. Das an der Anode sich abscheidende Jodat kann nun in zweierlei Weise die Sauerstoffentwicklung beeinflussen: 1. durch Verminderung der wirksamen Anodenfläche wird die Stromdichte erhöht, und dadurch eine grössere Sauerstoffentwicklung bewirkt. 2. Das ausgeschiedene Jodat kann aber auch als Diaphragma wirken, indem es die Elektrode vollständig umhüllt.

Wird an Stelle der glatten Anode eine solche aus Platindrahtnetz angewendet, wie sie bei den Versuchen mit Diaphragma benützt wurde, so bildet sich nach einiger Zeit an der Anode ein von Auge sichtbares Diaphragma von ausgeschiedenem Jodat. Als Beispiel sei der folgende Versuch angeführt.

Elektrolyse No. 18.

Lösung: KJ $= \frac{n}{1}$, KOH $= \frac{n}{1}$

Anodische Stromdichte: 9,06 Amp. pro dm². — Temperatur: 13° C.
122 cc +0,2 gr Chromat. Drahtnetzanode.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
3 30	2,4	0,25	32,8	65,6	65,4	1,4	0,1	4,37	95,5
4 20	2,4	—	23,4	46,8	46,8	1,2	—	5,1	94,9
9 45	3,6	—	28,4	56,8	56,7	22,5	0,2	79,0	20,8
10 30	3,7	0,35	23,5	47,0	47,0	15,4	—	65,5	34,5
Hierauf wurde der Strom so lange in umgekehrter Richtung durch die Zelle geschickt bis die Netzanode wieder frei von Jodat war.									
12 30	2,4	0,25	23,2	46,4	46,1	0,2	0,63	0,86	88,49
14 —	3,7	0,25	30,7	61,4	61,0	12,0	0,65	39,0	60,35
17 —	3,8	0,25	16,2	32,4	32,4	10,6	—	65,5	34,5

Dieser Versuch ist insofern interessant, als man daraus ersieht, wie sich das Diaphragma unter Spannungsanstieg herausbildete. Alsdann haben wir an der Anode im wesentlichen nur noch eine konzentrierte Jodatlösung, und es können daher nur wenig Jodjonen zur Entladung an die Anode gelangen. Es wurde also unter diesen Umständen kaum noch Jodkalium, sondern hauptsächlich Jodat elektrolysiert. Durch zeitweilige Umkehrung des Stromes wurde das Diaphragma wieder zerstört. Die Sauerstoffentwicklung, ebenso wie die Spannung, sanken auf einen normalen Wert, um dann mit der Zeit in dem Masse wie sich an der Anode ein neues Diaphragma herausbildete, wieder anzusteigen. Die Abscheidung des Jodats an der Anode wird nun allerdings durch das Drahtnetz mit seinen vielen Unebenheiten in hohem Masse begünstigt. An den glatten Anoden scheidet sich das Jodat in sichtbarer Weise nur an den Rändern ab. Es ist daher wahrscheinlich, dass an glatten Anoden die Jodatabscheidung nicht zur eigentlichen Diaphragmenbildung führt, sondern nur durch die Verminderung der Elektrodenfläche und Erhöhung der Stromdichte die Sauerstoffentwicklung beeinflusst. Spannungsanstiege wie an der Drahtnetzanode wurden an glatter Anode nicht beobachtet.

B. Versuche von kürzerer Dauer und niedrigerem Anfangsjodidgehalt.

Es erschien wünschenswert, noch einige Versuche auszuführen, bei denen durch entsprechende Versuchsanordnung und Dauer die Jodatabscheidung nach Möglichkeit verhindert wurde; und die andererseits mit so verdünnter Jodkaliumlösung ausgeführt wurden, dass die Sauerstoffentwicklung sich unter dem Einflusse von Alkalität, Stromdichte und Temperatur relativ mehr änderte, wie dies bei den bis jetzt mitgeteilten Versuchen der Fall war.

Versuchsanordnung.

Da man die wirksame innere Fläche der zylindrischen Anode, wie sie bei den bisherigen Versuchen angewandt wurde, nicht

beobachten kann; so wurde für die folgenden Versuche als Anode ein senkrecht hängendes, rechteckiges, glattes Platinblech von 7 cm Länge und 3 cm Breite, also 42 cm^2 beidseitiger wirksamer Fläche angewandt. Als Kathoden dienten zwei Gitterelektroden[1]) aus Platindraht. Im übrigen war diese Versuchsanordnung mit der früher beschriebenen identisch.

Vorerst wurde die Elektrolyse unter Anwendung eines grossen Flüssigkeitsvolumens ausgeführt, um infolge der dadurch ermöglichten längeren Dauer der Elektrolyse zu entscheiden, ob bei den übrigen Versuchsbedingungen: geringer Jodidkonzentration, kleiner Stromdichte, und schwach alkalischer Lösung, die früher beobachteten Störungen hier nicht auftreten. Die folgende Elektrolyse zeigt, dass in der That bei konstanter Stromdichte ein regelmässiger Verlauf der anodischen Sauerstoffentwicklung erhalten werden kann.

Elektrolyse No. 19.

Lösung: KOH = 2 n, KJ = 0,1 n.
Anodische Stromdichte: 0,55 Amp. pro dm^2. — Temperatur: 12° bis 13° C.
530 cc + 1 gr Chromat, grosse Zelle, Gitterkathoden.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
— 35	2,4	0,25	20,17	40,3	40,3	2,0	—	9,92	90,8
1 15	2,4	0,25	23,3	46,6	46,6	2,2	—	9,45	90,5
1 45	2,5	0,25	22,0	44,0	44,0	2,1	—	9,55	90,4
2 10	2,6	0,40	21,0	42,0	42,0	4,6	—	13,4	86,6
4 45	2,6	0,40	18,2	36,4	36,4	2,3	—	12,4	87,6
6 15	2,6	0,40	24,7	49,4	49,2	2,9	0,4	11,8	87,8
6 55	2,6	0,40	20,4	40,8	40,5	2,5	1,2	12,2	86,6
7 50	2,6	0,40	20,8	41,1	41,6	2,6	—	12,5	87,5
24 35	2,6	0,40	20,9	41,8	41,7	7,1	0,2	34,0	65,8
26 30	2,5	0,40	17,7	35,4	35,0	8,0	1,3	45,2	53,5
27 —	2,5	0,40	23,8	47,6	46,8	11,4	1,6	47,9	50,5

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 12,89 gr Kupfer entsprechend 3,24 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 2,45 gr Sauerstoff.
Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **75,6 %**.

[1]) F. Förster u. E. Müller, Z. f. E. 1902, Heft 8.

Die weiteren Versuche wurden der Zeitersparnis wegen mit kleineren Mengen des Elektrolyten, nämlich mit je 135 cc (0,1 n Jodkaliumlösung + 0,2 gr Chromat) ausgeführt. Es zeigte sich auch hierbei eine ähnlich befriedigende Konstanz in den entwickelten Sauerstoffmengen, solange die aufgewendete Strommenge drei Ampère-Stunden nicht überstieg, oder der Jodidgehalt des Elektrolyten um nicht mehr als um 20 % seines ursprünglichen Wertes gesunken war. Das hierbei erzeugte Jodat ist in der Flüssigkeit immer noch leicht löslich, und kann daher auch keine Störungen veranlasssen.

Elektrolyse No. 20.

Lösung: KJ = 0,1 n, KOH = 2 n.
Anodische Stromdichte: 0,6 Amp. pro dm². — Temperatur: 12,5° C.
135 cc + 0,2 gr Chromat, kleine Zelle, Gitterkathoden.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
25	2,55	0,25	16,9	38,8	34,4	4,0	—	23,6	76,4
1 —	2,60	—	25,8	51,6	50,9	3,0	1,45	11,6	86,95
1 50	—	—	28,5	57,0	56,5	4,9	1,75	17,4	80,85
2 25	—	—	25,0	50,0	50,0	4,1	—	16,4	83,6
3 —	2,60	0,25	19,4	38,8	38,8	3,3	—	16,4	83,6

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 1,008 gr Kupfer entsprechend 0,253 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 0,211 gr Sauerstoff.
Hieraus ergiebt sich die die Stromausbeute zu **83,5** %.

Elektrolyse No. 21.

Lösung: KJ = 0,1 n, KOH = 0,5 n.
Anodische Stromdichte: 0,6 Amp. pro dm². — Temperatur: 12° bis 13° C.
135 cc + 0,2 gr Chromat.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
— 20	2,60	0,25	19,3	38,6	38,7	3,3	—	17,2	82,8
50	2,65	0,25	23,2	46,4	46,3	3,2	—	13,7	86,2
1 50	2,65	0,25	26,5	53,0	53,0	3,3	—	12,5	87,5
2 30	2,65	0,25	21,8	43,6	43,2	2,6	0,93	11,8	87,3
3 —	2,65	0,25	24,7	49,4	49,1	3,2	0,60	12,9	86,5

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,983 gr Kupfer entsprechend 0,249 gr Kupfer. Der Elektrolyt enthält: 0,216 gr Sauerstoff.
Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **86,7** %.

Elektrolyse No. 22.

Lösung: KJ = 0,1 n, KOH = 0,1 n.
Anodische Stromdichte: 0,6 Amp. pro dm². — Temperatur: 11° bis 12° C.
135 cc + 0,2 gr Chromat.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
1 —	2,8	0,25	22,0	44,0	43,5	1,3	0,1	5,9	94,0
1 20	2,8	0,25	24,2	48,4	47,9	1,3	0,1	5,4	94,5
2 —	2,8	0,25	23,5	47,0	47,0	1,1	—	4,7	95,3
2 20	2,8	0,25	28,0	56,0	36,1	1,2	—	4,3	95,7
3 —	2,9	0,25	23,9	47,9	48,0	0,9	—	3,9	96,1

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,891 gr Kupfer entsprechend 0.224 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 0,237 gr Sauerstoff.
Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **94,5** %.

Elektrolyse No. 23.

Lösung: KJ = 0,1 n, KOH = 0,5 n.
Anodische Stromdichte: 1,9 Amp. pro dm². — Temperatur: 12° C.
135 cc + 0,2 gr Chromat.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
— 10	2,9	0,80	18,2	36,4	36,4	3,5	—	19,2	80,8
— 25	2,9	0,80	26,2	52,4	52,1	4,2	0,5	16,0	83,5
— 35	2,9	0,80	21,1	42,2	41,2	3,3	1,5	15,7	82,8
— 45	2,9	0,80	18,9	37,8	37,8	3,1	—	16,2	83,8
— 55	2,9	0,80	19,8	38,7	38,7	3,0	2,3	15,3	82,4

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,9445 gr Kupfer entsprechend 0,238 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält 0,198 gr Sauerstoff.
Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **83,2** %.

Elektrolyse No. 24.

Lösung: KJ = 0.1 n, KOH = 0,5 n.
Anodische Stromdichte: 5,95 Amp. pro dm². — Temperatur: 12,5° C.
135 cc + 0,2 gr Chromat.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
— 12	3,8	2,6	22,8	45,6	45,5	6,1	—	26,7	73,3
— 15	3,8	2,6	19,9	39,8	40,0	5,1	—	25,6	74,4
— 20	3,8	2,6	23,8	47,6	47,6	6,5	—	27,3	72,6

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 1,04 gr Kupfer entsprechend 0,22 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 0,161 gr Sauerstoff.
Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **72,8** %.

Elektrolyse No. 25.

Lösung: KJ = 0,1 n, KOH = 2 n.
Anodische Stromdichte: 5,95 Amp. pro dm². — Temperatur: 12° C.
135 cc + 0,2 gr Chromat.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
— 4	3,2	2,6	24,5	49,0	48,0	5,8	2,0	23,6	74,4
— 12	—	—	23,4	46,8	46,1	5,9	1,5	25,2	73,3
— 16	—	—	22,8	45,6	45,6	7,6	—	33,3	66,7
— 19	3,2	2,5							

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,741 gr Kupfer entsprechend 0,186 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 0,134 gr Sauerstoff.
Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **72,1** %.

Elektrolyse No. 26.

Lösung: KJ = 0,1 n, KOH = 0,1 n.
Anodische Stromdichte: 0,6 Amp. pro dm². — Temperatur: 79° bis 80° C.
135 cc + 0,2 gr Chromat.

Zeit nach Beginn	Volt	Amp.	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
			O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.							%	%	%
— 35	2,4	0,25	23,3	46,6	45,2	6,9	0,86	29,7	69,2
1 —	2,4	0,25	22,7	45,4	45,4	4,6	—	20,9	79,1
1 30	2,4	0,25	22,6	45,2	45,1	4,1	0,22	18,1	81,7
1 50	2,4	0,25	18,2	36,4	36,4	3,2	—	17,5	82,5
2 20	2,4	0,25	20,6	41,2	41,2	3,2	—	15,6	84,6
2 40	2,4	0,25	16,8	33,6	33,6	2,8	—	16,6	83,4

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,862 gr Kupfer entsprechend 0,217 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 1,75 gr Sauerstoff.
Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **80,7** %.

Bei den Elektrolysen No. 20 bis 26 sowie auch bei den früheren Versuchen bemerkt man, dass die Sauerstoffentwicklung zu Anfang des Versuches verhältnismässig hoch ist, um dann erst später für längere Zeit konstant zu bleiben. Es kann dies jedoch nicht daher rühren, dass Luftsauerstoff im Elektrolyten absorbiert war, denn um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde jeweilen durch die fertig montierte Zelle längere Zeit vor Beginn der Elektrolyse Wasserstoff durchgeleitet. Diese Thatsache lässt sich

aber wohl dadurch erklären; dass durch die Elektrolyse die Konzentration der Hydroxyljonen in der Nähe der Anode allmählig vermindert wird.

Was den Einfluss der Alkalität, der Stromdichte, und der Temperatur, auf die anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Jodkaliumlösungen anbelangt, so wurden die Resultate dieser Versuche in folgender Tabelle zusammengestellt.

Als gasanalytische Ausbeute wurde jeweilen das arithmetische Mittel aus den einzelnen Bestimmungen in die Tabelle eingesetzt. Dieses Verfahren ist zwar nicht absolut richtig, doch sind in dem speziellen Falle die Unterschiede mit den exakten Werthen sehr klein.

Tabelle 25.

Elektrolyse No.	KJ-gehalt des Elektrolyten	KOH-gehalt des Elektrolyten	Temperatur	Anodische Stromdichte	Spannung	Stromanteil zur Sauerstoffentwicklung	Stromanteil zur Reduktion	Ausbeute gasanalyt. berechnet	Ausbeute gefunden
			° C	Amp.	Volt	%	%	%	%
20	0,1 n	2,0 n	12,5	0,6	2,6	17,1	0,6	82,3	83,5
21	0,1 n	0,5 n	13	0,6	2,6	13,2	0,3	86,4	86,7
22	0,1 n	0,1 n	11,5	0,6	2,8	4,8	0,04	95,1	94,5
23	0,1 n	0,5 n	12	1,9	2,9	16,5	0,8	82,6	83,2
24	0,1 n	0,5 n	12,5	5,9	3,8	26,5		73,5	72,8
25	0,1 n	2,0 n	12	5,9	3,2	27,4	1,2	71,4	72,1
26	0,1 n	1,0 n	80	0,6	2,4	19,7	0,18	80,1	80,7

Aus vorstehender Tabelle ist zu ersehen, dass ein grösserer Alkaligehalt die Sauerstoffentwicklung in hohem Masse begünstigt.

Anschliessend an diese Versuche wurden auch noch solche mit *neutraler 0,1 n Jodidlösung* gemacht. Es zeigte sich jedoch, dass dieselben bei der Elektrolyse ebenfalls Sauerstoff entwickeln. Die verdünnte Jodkaliumlösung scheint das sich abscheidende Jod nicht in dem Masse lösen zu können, wie es sich bildet, es scheidet sich daher an der Anode festes Jod ab, welches die Stromdichte erhöht, und dadurch die Sauerstoffentwicklung begünstigt. Bei niedrigem Alkaligehalt ist der durch Erhöhung der Stromdichte bewirkte Anstieg der Sauerstoffentwicklung beträchtlicher wie bei höherem Alkaligehalt. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wird auch durch Temperaturerhöhung, die Sauerstoffentwicklung vermehrt.

Für die elektrolytische Herstellung von Jodat wird man also zweckmässig, wie aus den früheren Versuchen hervorgeht, von verhältnismässig hochkonzentrierten Jodidlösungen ausgehen. Ist der Jodidgehalt von ungefähr 0,1 n erreicht worden, so sind geringer Alkaligehalt, niedrige Stromdichte, und tiefe Temperatur die günstigsten Bedingungen, um auch die letzten Anteile des Jodids mit möglichst guter Ausbeute in Jodat überzuführen.

C. Elektrolyse neutraler Jodkaliumlösungen.

Bei der Elektrolyse alkalischer Jodidlösungen konnte unter verschiedenen Umständen die Abscheidung von freiem Jod während der Elektrolyse beobachtet werden, dieses war jedoch infolge des Alkaliüberschusses, nach Unterbrechung des Stromes nicht mehr beständig. Bei der Elektrolyse neutraler Jodkaliumlösungen hingegen, werden beträchtliche Mengen von freiem Jod ausgeschieden, welche auch nach Unterbrechung des Stromes längere Zeit in Gegenwart des durch die Elektrolyse entstandenen freien Alkalis bestehen bleiben; wie schon die intensiv braunrote Färbung der Lösungen erkennen lässt. Es liess sich jedoch voraussehen, dass sich neutrale Lösungen so verhalten müssen, indem auch hier das Gleichgewicht:

$$32)\quad \overline{OH} + J_2 \rightleftarrows HOJ + \overline{J}$$

besteht, wobei die Menge des freien Jods und des damit im Gleichgewicht befindlichen Alkalis nur von der Jodidkonzentration abhängt.

Die folgenden Versuche wurden mit je 100 cc einer Jodkaliumlösung mit einem Gehalte von 3n, n, 0,3 n, und 0,1n, ausgeführt. Die Stromstärke betrug 0,2 Ampère, und die Versuche wurden jeweilen nur so lange fortgesetzt, bis der Gehalt der Lösung an freiem Jod nicht mehr zunahm; was immer schon nach kurzer Zeit der Fall war. Infolge der geringen angewandten Strommengen wurde der ursprüngliche Jodidgehalt der Lösungen durch die Elektrolyse nicht wesentlich verändert. Die analytische Untersuchung dieser Lösungen wurde in ganz gleicher Weise

ausgeführt, wie bei den auf rein chemischem Wege hergestellten Lösungen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in nachfolgenden Tabellen in gleicher Weise wie auf Seite 36 für die rein chemischen Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 26.

Jodkaliumlösung 3 n.

Zeit nach Beendigung der Elektrolyse	Freies Jod	Freies Alkali	Hypojoditsauerstoff
1 Stunde	2,7	2,5	—
7 Stunden	2,7	2,5	—
2 Tage	2,7	2,5	0,3
5 Tage	2,7	2,5	0,3
14 Tage	2,7	2,5	0,3
50 Tage	2,7	2,5	0,3

Tabelle 27.

Jodkaliumlösung 1 n.

Zeit nach Beendigung der Elektrolyse	Freies Jod	Freies Alkali	Hypojoditsauerstoff
1 Stunde	1,8	2	0,1
8 Stunden	1,8	2	0,1
2 Tage	1,65	1,5	0,1
7 Tage	1,55	1,8	0,1
13 Tage	1,6	1,5	0,1
49 Tage	1,6	1,5	0,1

Tabelle 28.

Jodkaliumlösung 0,3 n.

Zeit nach Beendigung der Elektrolyse	Freies Jod	Freies Alkali	Hypojoditsauerstoff
2 Stunden	0,9	1	nur noch qualitativ nachweisbar durch Bleichen von Indigolösung.
3 Tage	0,6	0,6	
12 Tage	0,55	0,6	

Tabelle 29.

Jodkaliumlösung 0,1 n.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Freies Jod	Freies Alkali	Hypojoditsauerstoff
1 Stunde	0,55	0,5	nur noch qualitativ nachweisbar durch Bleichen von Indigolösung.
6 Stunden	0,55	0,5	
2 Tage	0,55	0,5	
12 Tage	0,52	0,5	

Ein Vergleich dieser Versuche mit den früheren rein chemischen (siehe Tabellen No. 6 und 7 Seite 36) ergiebt, dass die elektrolytischen Lösungen gleich von Anfang an beständig sind, während die durch Vermischen aequivalenter Lösungen von Jod und Kaliumhydrat erhaltenen Systeme anfänglich starke Veränderungen in ihrer Zusammensetzung zeigen. Die schliesslich konstant bleibenden Lösungen enthalten weniger freies Jod und weniger Alkali, als die elektrolytisch hergestellten Lösungen von gleicher Jodidkonzentration. Der Hypojoditsauerstoff hingegen, ist dort nicht geringer wie hier bei den elektrolytischen Lösungen. Dieser Unterschied lässt sich vorläufig noch nicht erklären, doch ist man berechtigt, das verschiedene Verhalten der Lösungen auf die verschiedenartige Entstehung des Gleichgewichtszustandes zurückzuführen. Denn während bei der Elektrolyse Jod und Alkali nach und nach entstehen, wird bei den chemischen Lösungen plötzlich alles Jod mit sämtlichem Alkali zusammengebracht, infolgedessen enthalten die chemischen Lösungen anfänglich viel mehr Hypojoditsauerstoff, wie die elektrolytischen Lösungen. Es kann jedoch nur eine Art der Lösungen das richtige Gleichgewicht repräsentieren; welche Lösungen aber das falsche Gleichgewicht enthalten, lässt sich vorläufig nicht entscheiden, da eine genaue quantitative Untersuchung des Gleichgewichtes nicht möglich ist, und da wir kein Mittel kennen um Unterjodige Säure neben Hypojodit zu bestimmen, und da sich ferner das Gleichgewicht verschiebt, wenn eine der Komponenten weggenommen wird. Diese Ergebnisse sind nun aber mit dem Massenwirkungsgesetz nicht vereinbar, welches verlangt, dass der Ausdruck:

$$\frac{C_{J_2} \cdot C_{\overline{OH}}}{C_{HOJ}} = \text{konst.}$$

bei konstanter Jodjonenkonzentration konstant sei. Der Widerspruch lässt sich jedoch zur Zeit nicht aufklären, da die Analyse der im Gleichgewicht befindlichen Stoffe ungenau, und da der auf die unterjodige Säure entfallende Anteil des Hypojoditsauerstoffs nicht bestimmbar ist. Auffallend bleibt der Unterschied immerhin, und er ist so gross, dass er sich schon von blossem Auge an der Färbung der Lösungen zu erkennen giebt.

III. Theorie der Jodkaliumelektrolyse.

Sieht man von den kathodischen Störungen ab, so ist die Theorie der Jodkaliumelektrolyse in ihren wesentlichen Teilen ziemlich einfach.

Bei der Elektrolyse neutraler Jodkaliumlösungen kommen für die Theorie der anodischen Vorgänge lediglich die Jodjonen in Betracht. Das Entladungspotential derselben aus normaler Jodidlösung beträgt -0,52 Volt, wie aus der von Wilmsmore herrührenden kritischen Zusammenstellung über die Beobachtungen der Potentiale von Jodelektroden hervorgeht. Die Sauerstoffjonen des Wassers hingegen verlangen in normaler Wasserstoffjonenkonzentration, zur Entladung gegen die Normalwasserstoffelektrode ein Potential von — 1,08 Volt; und endlich die Hydroxyljonen des Wassers unter den gleichen Bedingungen ein solches von — 1,68 Volt. Geht man nun zu normal alkalischen Lösungen über, so ist nach Nernst[1]) jeder dieser Werte 0,8 Volt zu vermindern. Es sind dann zur Entladung der Sauerstoffjonen noch —0,28 Volt, und zur Entladung der Hydroxyljonen noch — 0,88 Volt notwendig. Für die Abscheidung aus neutraler Lösung liegen die Werte in der Mitte, also für die Sauerstoffjonen bei —0,68 Volt, und für die Hydroxyljonen bei —1,28 Volt. Diese letzteren Zahlen

[1]) Nernst Theoret. Chemie. (III. Auflage) S. 665.

würden für sich schon einen hinreichenden Grund bilden, um die ausschliessliche Teilnahme der Jodjonen an den anodischen Entladungsvorgängen anzunehmen. Sollten sich nun aber, etwa infolge von Verarmung an Jodjonen der die Anode umgebenden Lösung, trotzdem auch Hydroxyljonen des Wassers an den Entladungsvorgängen beteiligen; dann müsste eine äquivalente Menge Wasserstoffjonen in der Lösung zurückbleiben, und einer weitern Hydroxylentladung entgegen arbeiten.

Schon der Augenschein lehrt, dass bei der Elektrolyse neutraler Jodidlösungen freies Jod ausgeschieden wird; und schon die Versuche von Lewin zeigen uns, dass dabei keine Sauerstoffentwickelnden Nebenvorgänge eintreten. Das an der Anode frei werdende Jod löst sich zunächst in der Jodkaliumlösung auf, um dann in der Lösung einer von der Kathode herkommenden äquivalenten Menge von Kalihydrat zu begegnen, mit der es sich zunächst teilweise zur unterjodiger Säure und Hypojodit verbindet. Ein Teil des Jods bleibt aber, wie es stets auch auf rein chemischem Wege, beim Zusammentreffen äquivalenter Mengen von Jod und Alkali der Fall ist, mit freier unterjodiger Säure im Gleichgewichte bestehen.

Bei der rein chemischen Umsetzung äquivalenter Mengen von Jod und Alkali, ist die Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypojodits eine sehr grosse. In ganz analoger Weise findet man auch bei der Elektrolyse neutraler Jodkaliumlösungen im Elektrolyten nur sehr wenig Hypojodit. Hypojodit und Jodat können demnach als sekundäre Produkte der Jodkaliumelektrolyse angesehen werden. Sie sind auch die ausschliesslichen Produkte, solange als der Elektrolyt noch genügend Jodkalium enthält, um das an der Anode sich abscheidende Jod in dem Masse zu lösen, wie es entsteht. Scheidet sich aber an der Anode festes Jod ab, so können durch Diaphragmabildung Störungen eintreten, welche von der Jodjonenentladung zur Jodatjonenentladung führen.

Nun besteht aber bei der Elektrolyse einer normalen Jodkaliumlösung, wie aus der Tabelle No. 27 ersichtlich ist, nur eine Hydroxyljonenkonzentration, welcher derjenigen einer 0,01 n Kalilauge entspricht; sie ist also 105 mal so gross als die

Hydroxyljonenkonzentration des Wassers. Da nun ferner das Entladungspotential eines einwertigen Jons für jede Zehnerpotenz seiner Konzentration um 0,058 Volt steigt, so geht die an der Anode zur Sauerstoffentwicklung aus Hydroxyljonen erforderliche Spannung auf $-0{,}88 - (2 \cdot 0{,}058)$ d. h. auf $-0{,}996$ Volt herauf. Da nun die Sauerstoffjonen mit den Hydroxyljonen nach der Formel:

$$33)\quad \overline{\overline{O}} + H_2O \rightleftarrows 2\ \overline{OH}$$

im Gleichgewichte sind, und demnach ihre Konzentration um 2 Zehnerpotenzen vermindert wird, sobald die Konzentration der Hydroxyljonen um eine Zehnerpotenz abnimmt; so geht die zur Entladung der Sauerstoffjonen erforderliche Spannung auf $-0{,}28 - (4 \cdot 0{,}058) = -0{,}512$ Volt herauf. Da nun aber die Sauerstoffjonen nur in äusserst geringer Konzentration vorhanden sind, so wird auch jetzt noch kaum eine merkliche Sauerstoffentwicklung stattfinden können; umsomehr als während der Elektrolyse in der Nähe der Anode mehr freies Jod, und weniger Jodjonen angenommen werden müssen, wie in der übrigen Flüssigkeit. Das Gleichgewicht muss demnach in der Nähe der Anode zu Ungunsten der Hydroxyljonen verschoben sein. Die Theorie lässt nun aber erwarten, dass selbst bei der Elektrolyse stark alkalischer Jodkaliumlösungen keine erhebliche Sauerstoffentwicklung stattfinde. Denn geht man von einer Lösung aus, die sowohl in Bezug auf die Konzentration der Hydroxyljonen, wie auch in Bezug auf die Konzentration der Jodjonen normal ist, so müsste zur Beseitigung des Potentialsprunges von $-0{,}88$ Volt auf $-0{,}52$ Volt weil $0{,}36 : 0{,}058 = 6{,}2$ ist, die Konzentration der Jodjonen um 6,2 Zehnerpotenzen vermindert werden, d. h. zu einer Jodidkonzentration wie sie eben noch analytisch nachweisbar ist. Trotz Anwendung ganz besonderer experimenteller Hilfsmittel gelang es aber nicht die kathodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse alkalischer Jodidlösungen gänzlich auszuschliessen.

Wird die anodische Sauerstoffentwicklung nach Möglichkeit vermindert, so bildet sich auch bei der Elektrolyse alkalischer Jodidlösungen nichts anderes, als sich bilden sollte, wenn an der Anode nur Jodjonen entladen würden, und das Jod dann

mit dem Alkali chemisch reagierte. Es bildet sich nämlich vorerst Hypojodit, welches sich neben freiem Jod und Alkali im Gleichgewichte mit freier unterjodiger Säure befindet. Dieses System wandelt sich dann, wie aus den Elektrolysen No. 1 bis 12 hervorgeht, in Jodat um. Alkalität, Jodidgehalt und Temperatur des Elektrolyten beeinflussen die Jodatbildung ganz genau in derselben Weise, als ob sie sich auf rein chemischem Wege vollzöge; und es ist ebenfalls leicht zu verstehen, dass auch die Stromdichte, die schliesslich konstant werdende Hypojoditkonzentration beeinflusst; da diese ja die Resultierende aus Bildungs- und Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypojodits, und erstere der Stromdichte direkt proportional ist. Man ist also berechtigt, die Jodatbildung auch bei der Elektrolyse alkalischer Jodidlösungen als eine rein sekundäre zu bezeichnen. In keinem Falle aber ist es zulässig, wie dies Lewin thut, die bei der Elektrolyse alkalischer Chloridlösungen gemachten Erfahrungen auf die Jodkaliumelektrolyse zu übertragen. Denn es lässt sich von vorneherein ein verschiedenes Verhalten dieser Lösungen bei der Elektrolyse erwarten. Weil bei gleicher Jonenkonzentration einerseits von Jod und Hydroxyl, andererseits von Chlor und Hydroxyl, dort das Jod, hier aber das Hydroxyl das leichter entladbare Jon ist. Je alkalischer eine Chloridlösung ist, umsomehr tritt bei ihrer Elektrolyse das Hypochlorit zurück, und zwar bis auf Spuren; während umgekehrt bei der Elektrolyse alkalischer Jodidlösungen der Hypojoditgehalt des Elektrolyten mit steigender Alkalität zunimmt.

Die weiter oben mitgeteilten Versuche schliessen jedoch auch eine primäre Hypojodit- und Jodatbildung keineswegs aus. Die unterjodige Säure bezw. ihr Anhydrid müssten dann sich im Sinne folgender Gleichungen an der Anode bilden:

$$34)\ \overline{OH} + \overline{J} + 2\,(+) = HOJ$$

$$35)\ \overline{O} + 2\,\overline{J} + 4\,(+) = J_2\,O$$

Diese Möglichkeit ist um so weniger ausgeschlossen, als ja freies Jod bei Gegenwart von Hydroxyljonen mit unterjodiger Säure im Gleichgewichte stehen muss. Da nun aber, weder die

Konzentration der Sauerstoffjonen, noch die Konzentration der Hydroxyljonen an der Anode bekannt ist, so kann man nicht sagen bis zu welchem Grade neben der Entladung der Jodjonen auch eine gleichzeitige Entladung von Hydroxyljonen, unter Bildung von unterjodiger Säure stattfindet. Für das weitere Schicksal des Hypojodits ist es gleichgültig, ob es primär oder sekundär entstanden sei.

Eine primäre Jodatbildung wäre jedoch nur dann möglich, wenn Sauerstoff von so hohem Oxydationspotential, wie es zur Entladung von freiem Jod erforderlich ist, und wie es in den Hypojoditen vorliegt, mit JO-Jonen zusammentreffen würde. Um aber depolarisierend zu wirken, müssten die JO-Jonen unmittelbar an die Anode gelangen. An der Anode entstehen jedoch fortwährend Jod und unterjodige Säure, und bei der ausserordentlich grossen Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypojodits kann nicht daran gedacht werden, dass JO-Jonen wirklich bis an die Anode gelangen. Die Jodatbildung muss daher im wesentlichen als eine sekundäre bezeichnet werden, und die Resultate der mit alkalischen Lösungen ausgeführten Elektrolysen bestätigen diese Annahme.

Jod kann übrigens auch auf rein chemischem Wege direkt zu Jodsäure oxydiert werden. Diese Oxydation wird aber stets in saurer Lösung und durch Sauerstoff von so hohem Oxydationspotential bewirkt, wie er bei der Jodkaliumelektrolyse an der mit freiem Jod und Jodid in Berührung befindlichen Anode, nicht existiert. Diese Möglichkeit braucht also für unsern Fall nicht besonders berücksichtigt zu werden. Es kann aber vielleicht die Beobachtung von Riche [1]), dass bei der Elektrolyse von Jodwasser, Jodsäure entsteht, auf eine elektrolytische Oxydation von freiem Jod zurückgeführt werden. Hieraus ergeben sich die nachstehenden Schlussfolgerungen:

1. Bei der Jodkaliumelektrolyse entsteht je nach der an der Anode herrschenden Hydroxyljonenkonzentration, anodisch freies Jod bezw. unterjodige Säure.

[1]) Riche Compt. rend. 46, 348.

2. Jod und unterjodige Säure geben dann mit dem von der Kathode herkommenden, bezw. von Hause aus im Elektrolyten enthaltenen Alkali, durch sekundäre, rein chemische Umsetzung Hypojodit und Jodat.

Meine Versuche stehen nun deshalb nicht im Einklang mit der Theorie, weil diese verlangt, dass auch bei der Elektrolyse stark alkalischer Jodkaliumlösungen eine Sauerstoffentwicklung nicht eintrete. In Wirklichkeit ist jedoch schon bei der Elektrolyse einer 0,1 n alkalischen Jodkaliumlösung eine erhebliche Sauerstoffentwicklung zu beobachten. Zieht man aber die bei den Versuchen herrschenden Klemmenspannungen in Betracht, so lässt sich diese Erscheinung leicht erklären.

Zur Elektrolyse einer Lösung, welche in Bezug auf den Alkaligehalt normal, und in Bezug auf Jodkalium zehntelnormal ist, braucht man, vorausgesetzt dass man die Konzentration des Alkalis für die Dauer der Elektrolyse als konstant ansehen kann, eine Spannung, welche derjenigen der Kette:

$$H_2 \mid \text{n KOH} \mid \text{O,1 n KJ} \mid J_2 = 0{,}88 + (0{,}52 + 0{,}058) = 1{,}458 \text{ Volt}$$

um ein Geringes überlegen ist. Nun wird aber dieser Wert noch dadurch vermindert, dass das Jod während der Elektrolyse aus der Anodennähe verschwindet; sodass unter der gemachten Voraussetzung der Wert von 1,4 Volt eher zu hoch bemessen ist. In Wirklichkeit ist jedoch auch bei den kleinsten angewandten Stromdichten, eine Klemmenspannung von ca. 2,2 Volt beobachtet worden. Diese Differenz entspricht nun nicht etwa dem Gliede $(i \times w)$ der Gleichung:

$$\varepsilon = P + (i \times w)$$

wobei P die Zersetzungsspannung, i die Stromstärke und w den Widerstand des Elektrolyten bedeutet. Diese Differenz rührt vielmehr daher, dass wie durch eingehende Versuche im Dresdner Laboratorium festgestellt wurde, glatte Platinelektroden, sofern Gase daran auftreten, erheblich höhere Potentiale geben wie die Theorie verlangt. Platinierte Elektroden hingegen, thun dies nicht. Die zur Prüfung der Theorie geeigneten Verhältnisse konnten demnach nur an platinierten Elektroden vorhanden sein. Deshalb wurde

die Elektrolyse No. 20 mit einigen Abänderungen wiederholt. Um die kathodischen Störungen auszuschliessen, wurden die Gitterkathoden durch Anwendung einer Bleiacetat enthaltenden Platinlösung schwarz platiniert. Dann wurde die Elektrolyse mit platinierter Anode bei einer Stromdichte von 0,6 Amp. pro dm^2 durchgeführt, und gasanalytisch verfolgt. Zur Spannungsmessung wurde ein Präzisionsvoltmeter von Siemens und Halske gebraucht, welches bei 246,8 Ohm innerem Widerstand 0,01 Volt abzulesen gestattete. Wird nun während der Elektrolyse der Strom unterbrochen, so stellt sich das Voltmeter für kurze Zeit auf einen Wert ein, welcher den im Zeitpunkte des Stromunterbruches herrschenden Elektrodenbeladungen entspricht. Je mehr Zeit nun diese Elektrodenbeladungen zu ihrer Veränderung brauchen, um so näher liegt die jetzt abgelesene höchste Spannung der Polarisationsspannung. In den folgenden Tabellen sind derartige Werte mit **p** bezeichnet. Während nun diese Werte bei der Elektrolyse an platinierten Anoden leicht zu bestimmen waren, so machte bei Anwendung glatter Anoden die Voltmeternadel erst dann einen längeren Halt, als die elektromotorische Kraft der Gaskette:

$$O_2 \mid n\ KOH \mid H_2 = 1{,}08\ Volt$$

erreicht war. Die vorausgehenden Spannungen wurden von der Voltmeternadel schnell, wenn auch nicht plötzlich durchlaufen.

(s. Elektrolysen No. 27 u. 28 S. 99).

Die Elektrolysen No. 27 und 28 zeigen, dass an platinierten Anoden eine normal alkalische, zehntelnormale Jodkaliumlösung bei einer um 0,75 Volt niedrigeren Spannung elektrolysiert werden kann, als derjenigen, die bei Anwendung einer glatten Anode zur Erzielung der gleichen Stromstärke erforderlich ist. Es ist fernerhin noch interessant, dass auch an glatter Anode bei der Elektrolyse No. 13, bei hoher Jodid- und Alkalikonzentration, sowie bei kleiner Stromdichte, die Sauerstoffentwicklung solange nur sehr gering war, als auch die Spannung nur 1,5 Volt betrug; dass aber die Sauerstoffentwicklung reichlicher wurde, sobald die Spannung auf ca. 2,2 Volt stieg.

Elektrolyse No. 27.

Lösung: KJ = 0,1 n, KOH = 2 n.
Anodische Stromdichte: 0,6 Amp. pro dm². — Temperatur: 11° C.
135 cc + 0,2 gr Chromat. Platinierte Elektroden.

Zeit nach Beginn	Spannung	p	Stromstärke	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
				O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.	Volt	Volt	Amp.					%	%	%
— 1	1,38	1,33	0,25							
— 15	1,40	—		20,5	41,0	41,0	0,6	—	3,0	97,0
10	1,41	—	0,25							
1 5	1,42	—	—	21,5	43,0	43,0	0,1	—	0,5	99,5
1 45	1,43	—	—	22,7	45,4	45,4	0,2	—	0,9	99,1
2 10	1,435	—	—	23,3	46,6	46,6	0,2	—	0,9	99,1
2 45	1,45	1,36	—	23,2	46,4	46,4	0,15	—	0,7	99,3
4 30	1,75	—	—	23,8	47,6	46,3	0,2	0,7	0,3	98,5
6 30	1,92	ca. 1,70	0,25	19,9	39,8	39,8	2,15	—	11,5	88,5

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 2,425 gr Kupfer entsprechend 0,611 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 0,565 gr Sauerstoff.
Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **92,5** %.

Elektrolyse No. 28.

Lösung: KJ = 0,1 n, KOH = 2 n.
Anodische Stromdichte: 0,6 Amp. pro dm². — Temperatur: 11° C.
135 cc + 0,2 gr Chromat. Platinierte Kathoden. Blanke Anode.

Zeit nach Beginn	Spannung	p	Stromstärke	Knallgas		Zellengas		Reduktion	Anodische Sauerstoff-Entwicklung	gasanalyt. berechnete Stromausbeute
				O_2	H_2	H_2	O_2			
Std. Min.	Volt	Volt	Amp.						%	%
— 0	1,88									
1	1,92	1,08	0,25							
— 2	1,94	—	0,25							
— 5	2,00	—	0,25							
— 15	2,04	—	0,20							
— 35	2,14	—	0,25	21,0	42,0	42,0	1,8	—	8,5	91,5
1 —	2,17	—	0,25	22,3	44,6	44,6	2,8	—	12,5	87,5
1 40	2,18	—	0,25	23,5	47,0	47,0	3,3	—	14,0	86,0
2 20	2,20	—	0,25	26,9	53,8	53,8	4,3	—	16,0	84,0
3 —	2,20	1,05	—	22,0	44,0	44,0	3,2	—	14,5	85,5

Im Kupfer-Voltameter wurden abgeschieden: 0,848 gr Kupfer entsprechend 0,213 gr Sauerstoff. Der Elektrolyt enthält: 0,182 gr Sauerstoff.
Hieraus ergiebt sich die Stromausbeute zu **85,5** %.

Bei der Elektrolyse an platinierten Anoden entsprechen die Verhältnisse insofern der Theorie, als selbst bei einer Hydroxyljonenkonzentration, wie sie einer doppeltnormalen Kalilauge entspricht, aus einer zehntelnormalen Jodkaliumlösung, an der Anode nur Spuren von Sauerstoff entwickelt werden. Diese geringe Sauerstoffentwicklung braucht aber nicht von der Elektrolyse herzurühren, sondern könnte ebensogut durch katalytische Einwirkung von Platinschwarz auf die unterjodigsauren Verbindungen bewirkt werden. Die anfänglich konstant bleibende Klemmenspannung steigt während den späteren Stadien der Elektrolyse stark an. Wie der Augenschein lehrt, scheiden sich dann an der Anode Krystalle von Jodat ab, welche in der schon früher erwähnten Weise Störungen verursachen können. Anfänglich wurden denn auch an platinierten Elektroden für p Werte gefunden, welche mit den für die Zersetzungsspannung berechneten in befriedigender Weise übereinstimmen. Die Sauerstoffentwicklung an glatten Platinanoden rührt also in der That von dem merkwürdigen Potentialanstieg her, welcher an solchen Anoden immer zu beobachten ist. Dieser Potentialanstieg kann nun dadurch erklärt werden, dass in unmittelbarer Nähe der glatten Anode eine Verarmung der Lösung an den verhältnismässig leichter entladbaren Jodjonen eintritt; infolgedessen nehmen dann auch die schwerer entladbaren Hydroxyljonen an den Entladungsvorgängen teil, und bewirken dadurch die Sauerstoffentwicklung. Bei der Elektrolyse alkalischer Jodidlösungen muss daher umsomehr Sauerstoff entwickelt werden, je weniger die an die Anode heranwandernden Jodjonen zur Befriedigung der aufgewendeten Stromstärke genügen; und je mehr Hydroxyljonen an der Anode als Ersatz zur Verfügung stehen. Dieser Auffassung entsprechen denn auch die Versuchsergebnisse, indem die Sauerstoffentwicklung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, sowohl mit abnehmender Jodidkonzentration, als auch mit zunehmender Hydroxyljonenkonzentration des Elektrolyten steigt.

Wird die Stromdichte erhöht, so verarmt der Elektrolyt in unmittelbarer Nähe der Anode noch viel schneller in Bezug auf die am leichtesten entladbaren Jodjonen. Mithin wächst also,

wie auch aus den Versuchen ersichtlich ist, die Sauerstoffentwicklung mit zunehmender Stromdichte.

Weshalb die Sauerstoffentwicklung auch durch Temperaturerhöhung begünstigt wird, lässt sich zur Zeit nicht mit Sicherheit erklären, es scheint jedoch nicht ausgeschlossen, dass durch Temperaturerhöhung die Konzentration der Hydroxyljonen an der Anode gesteigert wird.

Diese Erörterungen zeigen also, dass wenn man der anfänglich aufgestellten Theorie noch einige wenige Annahmen beifügt die bei der Elektrolyse des Jodkaliums gemachten Beobachtungen, sich in allen wesentlichen Punkten in befriedigender Weise erklären lassen.

Schluss.

Die hauptsächlichsten Resultate der vorstehenden Arbeit lassen sich zum Schlusse in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Bei der Einwirkung von Jod auf Alkali wird vorerst nur Hypojodit gebildet.

2. Diese Einwirkung ist jedoch keine einseitig verlaufende Reaktion, sondern führt zu einem Gleichgewichte im Sinne der Gleichung:

$$J_2 + \overline{OH} = HOJ + \overline{J}$$

3. Durch Veränderung der Konzentration einer Komponente wird das Gleichgewicht verschoben, wie es die aus dem Massenwirkungsgesetze sich ergebende Formel:

$$\frac{C_{J_2} \cdot C_{\overline{OH}}}{C_{HOJ} \cdot C_{\overline{J}}} = \text{konst.}$$

verlangt.

4. Aus der Annahme dieses Gleichgewichtes folgt, dass Hypojodit, auch in alkalischer Lösung, in erheblichem Masse hydrolytisch gespalten ist.

5. Das Hypojodit ist nicht beständig, sondern geht mit der Zeit in Jodat über. Die Jodatbildung verläuft in der Weise, als ob sie, analog der Chloratbildung, durch die Einwirkung der freien unterjodigen Säure auf das Hypojodit bewirkt würde.

6. Die Jodatbildung wird beschleunigt durch Erhöhung der Temperatur und der Jodidkonzentration, sowie durch Verminderung des Alkaligehaltes der Lösung.

---

7. Bei der Elektrolyse von Jodkalium entsteht primär Jod bezw. unterjodige Säure.

8. Das primär entstandene Jod, ebenso wie die unterjodige Säure, geben durch sekundäre chemische Umsetzung Hypojodit und Jodat.

9. Während der Elektrolyse stellt sich eine konstant bleibende Hypojoditkonzentration ein, welche abgesehen von der Versuchsanordnung, durch Stromstärke, Temperatur, Jodidkonzentration, und Alkalität bedingt ist. Ist dieser Punkt eingetreten, so vermehrt sich nur noch der Jodatgehalt der Lösung.

10. Bei der Elektrolyse neutraler Jodkaliumlösungen entsteht, neben Hypojodit und Jodat, auch freies Jod; welches sich mit freiem Alkali und freier unterjodiger Säure im Gleichgewicht befindet.

11. Bei der Elektrolyse verdünnter Jodkaliumlösungen an glatten Platinanoden entsteht, besonders bei Gegenwart von Alkali, auch Sauerstoffgas; und zwar dann, wenn die Klemmenspannung bei der Elektrolyse die theoretisch berechnete Zersetzungsspannung erheblich übersteigt.